



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.


이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

# MOCVD로 성장한 산화갈륨 박막의 상 제어와 광-전기적 특성에 관한 연구

Study on the phase control and photo-electric properties  
on  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films grown by MOCVD



지도교수 양 민

2020년 2월

한국해양대학교 대학원

전자소재공학과  
박 상 훈

본 논문을 박상훈의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 : 안 형 수 (인)

위 원 : 양 민 (인)

위 원 : 김 홍 승 (인)



2019년 12월 20일

한국해양대학교 대학원

# 목 차

<b>List of Tables</b> .....	iii
<b>List of Figures</b> .....	iv
<b>Abstract</b> .....	vi
<b>1. 서 론</b> .....	1
<b>2. 이 론</b>	
2.1 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 의 다형성 .....	4
2.2 준안정상 .....	6
2.3 ε-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 의 물리적 특성 .....	8
<b>3. 실험 방법</b>	
3.1 MOCVD 시스템 .....	10
3.2 박막 성장 조건 .....	31
3.3 Photodetector 제작 조건 .....	8
3.4 측정 장비 및 방법 .....	61
<b>4. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상 제어</b>	
4.1 유량과 온도의 영향	
4.1.1 XRD $\omega$ -2 $\theta$ scan 분석 .....	17
4.1.2 SEM 분석 .....	25

## 5. $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 결정성장

### 5.1 기판의 영향

5.1.1 XRD  $\omega$ - $2\theta$  scan 분석 ..... 28

5.1.2 XRD rocking curves ..... 31

### 5.2 결정 성장 매커니즘

5.2.1 SEM 분석 ..... 34

5.2.2 XRD  $\Phi$  scan ..... 36

## 6. MSM photodetector

6.1 XRD  $\omega$ - $2\theta$  scan 분석 ..... 42

### 6.2 광학적 특성 분석

6.2.1 CL 이미지 분석 ..... 4

6.2.2 CL 스펙트럼 분석 ..... 6

### 6.3 광-전기적 특성 분석

6.3.1 전류-전압 특성곡선 ..... 84

6.3.2 시간 의존성 광응답 곡선 ..... 15

7. 결 론 ..... 53

참고문헌 ..... 5

## List of Tables

<b>Table 1</b> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Polymorphs. ....	5
<b>Table 2</b> Growth conditions of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin films. ....	14
<b>Table 3</b> Summary of N <sub>screw</sub> and N <sub>edge</sub> determined from the rocking curve. ·	33



## List of Figures

<b>Fig. 2.1</b> Schematic behaviour of free energy of a system. ....	7
<b>Fig. 2.2</b> Unit cell of $\varepsilon$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	9
<b>Fig. 3.1</b> Schematic view of MOCVD (a) system and (b) reactor. ....	12
<b>Fig. 3.2</b> Cross sectional schematic of MSM photodetector. ....	15
<b>Fig. 4.1</b> XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$ ) of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin films grown on sapphire with different oxygen flow rates at 600 °C. ....	20
<b>Fig. 4.2</b> XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$ ) of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin films grown on sapphire with different oxygen flow rates at 650 °C. ....	21
<b>Fig. 4.3</b> XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$ ) of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin films grown on sapphire with different oxygen flow rates at 700 °C. ....	22
<b>Fig. 4.4</b> XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$ ) of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin films grown on sapphire with different oxygen flow rates at 750 °C. ....	23
<b>Fig. 4.5</b> Phase diagram of mixed phase Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> films grown on sapphire. ...	24
<b>Fig. 4.6</b> SEM images of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> layers grown on sapphire with an oxygen flow rate of 450 sccm at (a) 600, (b) 650, (c) 700, and (d) 750 °C. ..	26
<b>Fig. 4.7</b> SEM images of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> layers grown on sapphire with oxygen flow rates of (a) 350, (b) 400, (c) 450, and (d) 500 sccm at 650 °C. ..	27
<b>Fig. 5.1</b> XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$ scan) of $\varepsilon$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> layers grown on (a) sapphire, (b) a GaN template, and (c) a low-temperature buffer layer. ....	30
<b>Fig. 5.2</b> XRD rocking curves of $\varepsilon$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> layers grown on (a) sapphire and (b) GaN with an oxygen flow rate of 450 sccm at 650 °C. ....	32

## List of Figures

<b>Fig. 5.3</b> SEM images showing (a) incomplete merge region, (b) nearly merged region, (c) expanded top view of a single hexagonal island and (d) tiled hexagonal islands on a sample grown at 650 °C. ....	35
<b>Fig. 5.4</b> Relationships between $2\theta$ and $\chi$ angle of XRD for orthorhombic and hexagonal structures of $\varepsilon$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	38
<b>Fig. 5.5</b> XRD $\Phi$ scan results on different crystal plane of $\varepsilon$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (a) (122) (b) (131) or (201), (c) (022) or (112) and (10-11) of sapphire. ...	39
<b>Fig. 5.6</b> Schematic view of three rotational domain. ....	40
<b>Fig. 5.7</b> SEM image of $\varepsilon$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hexagonal islands grown on low temperature buffer layer. ....	41
<b>Fig. 6.1</b> XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$ ) of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin films of MSM photoetector. ·	43
<b>Fig. 6.2</b> CL panchromatic and SEM (inset) images showing different regions of same sample grown on sapphire at (a), (b) 650 °C; CL panchromatic and SEM (inset) images of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin films grown at (c) 750 °C and (d) 800 °C. ....	45
<b>Fig. 6.3</b> CL spectra of Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin films grown at (a) 650 °C, (b) 750 °C and (c) 800 °C. ....	47
<b>Fig. 6.4</b> I-V characteristic curves of the photodetector grown at (a) 650 °C, (b) 750 °C, and (c) 800 °C under dark and illumination of white LED and 266 nm laser. ....	50
<b>Fig. 6.5</b> Time-dependent photoresponse of $\varepsilon$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> based photodetector under (a) white LED and (b) 266 nm laser by on/off switching under varied applied bias. ....	52



# **Study on the phase control and photo-electric properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown by MOCVD**

Sanghun Park

Department of materials Engineering,  
*Graduate School of Korea Maritime and Ocean University*

## **Abstract**

$\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is a metastable oxide semiconductor with a bandgap of 4.6 eV and has unique properties and high crystal symmetry compared to  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Recently, the studies on deep UV photodetector using high conductivity and photoresponse characteristics of  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been published. Nevertheless, research on  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is very insufficient until now. In this study, the crystal phase control was confirmed by changing the growth temperature and oxygen flow rate during growth of thin films using MOCVD and suggested the optimal growth condition of  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A certain minimum oxygen source flow rate is required to form Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals, and the  $\beta$ -phase fraction is increased by increasing temperature and flow rates. The crystal structure of  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the formation mechanism of crystal structure are discussed. In  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure, the orthorhombic unit cell forms a hexagonal shape by forming a three rotational domain. In addition, an MSM photodetector was fabricated to confirm the photo-electric properties of  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The photodetector fabricated by using Ti / Au metal formed ohmic junctions and showed much better photocurrent characteristics in the 266 nm UV wavelength region than visible light.

**KEY WORDS:** Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; thin film; MSM photodetector

# MOCVD로 성장한 산화갈륨 박막의 상 제어와 광-전기적 특성에 관한 연구

박 상 훈

한국해양대학교 대학원  
전자소재공학과

## 초록

$\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 4.6 eV 밴드갭을 가진 준안정상 산화물 반도체로  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비교하여 독특한 물성과 뛰어난 결정 대칭성을 지녔다. 최근에 높은 전도도와 광응답 특성을 이용하여 UV photodetector에 관련된 연구 결과들이 발표되었다. 그럼에도 불구하고 현재까지  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 연구가 매우 부족한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 유기 금속 화학 증착법 (MOCVD)을 이용하여 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 성장 시 성장 온도와 oxygen 원료의 유량을 변화시켜 결정상 제어를 확인하였고,  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 최적의 성장 조건을 제시하였다. 성장 온도와 oxygen 원료 유량은 결정상 제어에 매우 효과적인 요인으로, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정을 이루기 위해서 oxygen 원료의 최소 유량을 필요로 하며 온도와 유량 상승으로 인해  $\beta$ -상 분율이 증가하였다. 이후, 제시한 조건을 바탕으로 성장시킨  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정 구조와 결정 성장에 대한 매커니즘에 대해 논의하였다.  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 orthorhombic 구조가 자체적으로 three rotational domain을 형성하여 hexagonal 형태를 이루게 된다. 또한,  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 광-전기적 특성을 확인하기 위해 MSM photodetector를 제작하였다. Ti / Au 금속을 사용하여 제작한 photodetector는 ohmic 접합을 형성하였고, 가시광보다 266 nm UV 파장 영역에서 훨씬 뛰어난 광전류 특성을 보이는 것을 확인하였다.

**KEY WORDS:** 산화 갈륨; 박막; MSM photodetector

## 제 1 장 서 론

산화물 반도체는 높은 이동도와 넓은 밴드갭을 가진 특성으로 전력 반도체로 사용가능한 매력적인 물질이다. 또한, 대면적에 대한 균일도와 전류 신뢰도를 동시에 만족하고 넓은 밴드갭으로 인해 가시광을 투과하기 때문에 차세대 디스플레이에 적용될 반도체 물질로 각광받고 있다 [1]. 한편, 일반적인 화합물 반도체에 사용되는 화학증착법(CVD) 뿐만 아니라 상온에서 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 제작할 수 있다 [2, 3]. 뿐만 아니라, 우수한 물리적 특성을 가지고 있어 가스센서, 투명전극 등 다양한 소자로 연구되고 있다.

산화물 반도체 중에서 산화 갈륨( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )은 오랜 기간 동안 연구가 진행되었은 물질이며, 상 제어에 관한 연구를 통해 1952년에 처음으로 발표되었다 [4].  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 는 일반적으로 물리적 특성과 구조가 다른 결정상이  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -, 그리고  $\epsilon$ -상이 존재한다 [5-13]. 학계에서는 다섯 가지 상 중에서 열화학적으로 가장 안정적인  $\beta$ -상에 대한 연구가 대부분을 차지한다.  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 는 monoclinic 구조(공간군:  $C2/m$ )를 가졌으며, 4.9 eV에 달하는 넓은 에너지 밴드갭 물질이다 [14]. 넓은 밴드갭으로 인한 가시광 투과성, 자연적인 산소 공공(oxygen vacancy)으로 인한 높은 전도성, 그리고 산소 분압에 따라 전도도가 변화하는 특성으로 투명전극과 가스센서로 응용된다 [15, 16]. 또한, 자외선 영역 발광특성과 직접 천이

형 밴드 구조를 가졌기 때문에 deep UV 계열 photodetector, photo diode 같은 다양한 광소자로 응용되고 있다 [17, 18]. 최근 환경 오염과 전력난을 극복하기 위해 친환경, 고효율 전력 반도체에 대한 관심이 커지고 있는 가운데  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 8 MV/cm의 큰 임계장과 높은 안정성 등으로 현재 상용화되어있는 Si과 GaN를 대체할 차세대 전력 소자로 주목받고 있다 [19].  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 앞서 설명한 뛰어난 물리적 특성으로 다양한 응용분야가 있으나, monoclinic 구조 특성상 기판과의 격자 부정합으로 인해 단결정 박막 성장이 어려우며 결함이 많이 발생하는 단점이 존재한다 [20-22].

한편,  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 준안정상(metastable)이지만 4.6 eV에 달하는 넓은 밴드갭을 가진 물질로  $\beta$ -상과 차별되는 여러 가지 특성들이 존재한다 [23]. 우선  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 hexagonal 구조와 유사한 형태를 이루는 독특한 orthorhombic 구조로 인해 c-sapphire, GaN, 그리고 SiC같이 높은 hexagonal 대칭성(symmetry)을 가진 기판에 쉽게 이종성장하는 장점이 있다 [24-26]. 그러므로 현재 상용화되어있는 MOCVD나 HVPE 같은 화합물 반도체 성장 장비를 이용할 경우 대면적으로 고품질 박막 성장이 가능하다. 이러한 높은 접근성과 고품질 박막 성장의 기대치를 가진 물질이라는 점에서 차세대 소재로 주목할 수 있다. 그리고  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 강유전체(ferroelectrics) 물질인 것으로 밝혀져 자발적으로 큰 분극을 형성하고, 2차원 전자가스(two-dimensional electron gas)를 형성하는 독특한 특성을 가지고 있다고 알려졌다. [27]. 이는  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비교하였을 때, 도핑 없이 높은 이동도와 높은 전하 밀도를 가진 2차원 전자가스가 형성되는 장점이 있다 [28].  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 넓은 밴드갭과 높은 광응답성을 이용하여 최근에는 deep UV 계열 광소자 응용에 관한 연구들이 진행되고 있다 [23, 29].

본 연구에서는 유기 금속 화학 증착법(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)을 이용하여 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 성장하였다. 박막의 성장 온도와 oxygen 원료의 유량 변화에 따라 결정상이 제어되었고, 그 정도를 XRD 스펙트럼으로 확인하였다. 성장된  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 결정구조를 진단하기 위해 다양한 XRD 스펙트럼 측정이 진행되었다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 연구 초기에는  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 hexagonal 구조라는

주장과 orthorhombic이라는 주장이 대립하여 결정구조 확립에 어려움이 있었으나 본문에 제시된 측정법을 통해 orthorhombic 구조임을 증명하였다. 그리고  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막 위에 Ti / Au 전극을 형성하여 MSM (metal-semiconductor-metal) photodetector를 제작하였다. 제작한 photodetector를 통해  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 백색광과 266 nm 파장대의 deep UV에 대한 전기 광학적 특성을 확인하였다.  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 는 뛰어난 결정 대칭성과 독특한 물성을 지녔음에도 불구하고  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 관한 연구는  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 에 비해 많이 부족한 상황이다. 본 연구를 통해  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 에 대한 다양한 실험적 결과를 확인할 수 있으며, 앞으로 나아가  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 를 이용한 소자 응용의 초석이 될 수 있을 것으로 기대된다.



## 제 2 장 이 론

### 2.1 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 의 다형성

Roy et al.은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  시스템으로 다른 형태와 구조를 가진  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 의 다형성(polymorph)과 그 안정성에 대해 연구하였다 [4].  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 는  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -, 그리고  $\epsilon$ -상으로 구분되는 다섯 가지 결정상이 존재한다 [30]. 이들은 결정 구조와 Ga 이온의 배위수(coordination number)가 다르며 각각 corundum ( $\alpha$ ), monoclinic ( $\beta$ ), defective spinel ( $\gamma$ ), cubic ( $\delta$ ), 그리고 orthorhombic ( $\epsilon$ ) 구조를 가지고 있다 [1, 5-7, 10, 31]. 결정상에 따른 구조와 격자 상수를 Table 1에 요약하였다. 이들 가운데 monoclinic  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 가 가장 열화학적으로 안정적이고 현재 까지 가장 많은 연구가 진행되고 있다 [31]. 저압에서 자유에너지 형성은  $\beta < \epsilon < \alpha < \delta < \gamma$ 의 경향으로 나타나며 다른 결정상을 가진  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 들을 고온, 고압 조건에서 모두  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 로 상변화가 발생하게 되어 오직  $\beta$ -상만이 1800 °C 이상에서 안정적으로 존재한다 [1, 7, 33, 34]. 순수한 결정질 형태로 다른 상을 분리하는 것은 상대적으로 어렵기 때문에, 알려진 대부분 특성들은 밀도 함수 이론(density functional theory)으로 구해졌다.

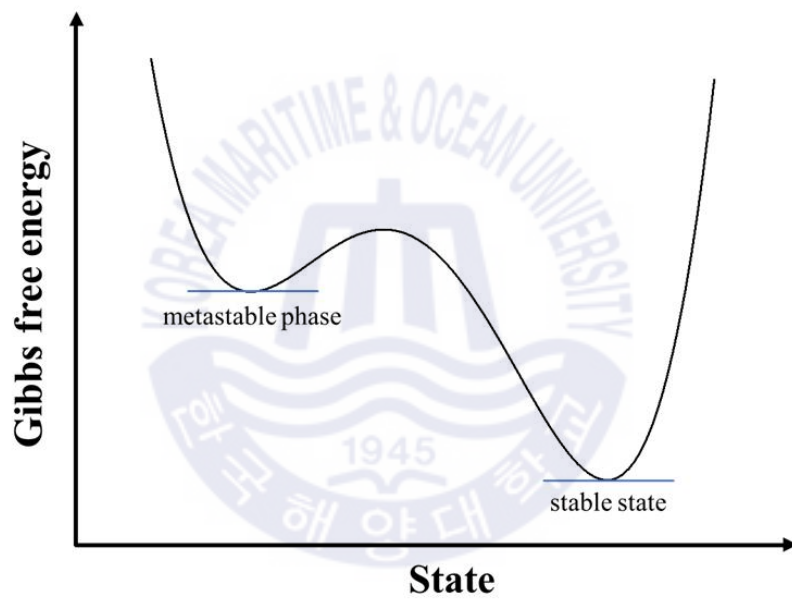
**Table 1** Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Polymorphs.

Polymorph	Structure	Space group	Lattice parameter (Å)	Reference
$\alpha$	corundum	$R\bar{3}c$	a, b = 4.98 - 5.04 c = 13.4 - 13.6	Roy <i>et al.</i> [1] Yoshioka <i>et al.</i> [7]
$\beta$	monoclinic	$C2/m$	a = 12.12 - 12.34 b = 3.03 - 3.04 c = 5.80 - 5.87 $\beta = 103.82^\circ$	Kohn <i>et al.</i> [13] He <i>et al.</i> [8]
$\gamma$	spinel	$Fd\bar{3}m$	a = 8.24 - 8.30	Stepanov <i>et al.</i> [5]
$\delta$	body-centered cubic	$la\bar{3}$	a = 9.4 - 10.0	Roy <i>et al.</i> [1] Playford <i>et al.</i> [11]
$\varepsilon$	orthorhombic	$Pna21$	a = 5.06 - 5.12 b = 8.69 - 8.79 c = 9.3 - 9.4	Yoshioka <i>et al.</i> [7] Kroll <i>et al.</i> [10]

## 2.2 준안정상

“Phase”라는 개념은 Gibbs에 의해 처음으로 도입되었으며, 물질을 구성하는 입자의 펄스 및 좌표를 의미한다 [34]. 최근 “phase”라는 용어의 의미는 물리학과 화학 문헌에서 조금 다르게 발전되었다. 화학과 달리 물리학에서는 열역학적 비평형은 상 결정에 원칙적으로 허용되지 않는다. 하지만, 물질의 비평형 준안정상태의 종류를 “(metastable) phase”라고 칭하기도 한다 [35]. 엄밀히 따지면 무한한 시간을 통해 계가 평형상태로 완화되어야 하기 때문에 고전 열역학에는 준안정상이 존재하지 않는다. 그러나 정상적인 조건에서 수명이 오래 지속되는 준안정성 고체상이 있고, 그 존재는 무시할 수 없다. 준안정성 화합물의 특성에 대한 불완전한 이해는 상 전이에 대한 실험 데이터의 잘못된 해석을 야기할 수 있다 [36]. Fig. 2.1에 계의 자유에너지에 따른 상태를 묘사하였다. 준안정상은 계의 가장 안정적인 상태 이외의 최소 에너지 상태이며, 특정 압력과 온도에 도달하면 해당 에너지 장벽을 극복하여 열역학적 평형 상태로 완화된 다. 준안정상의 대표적인 예로 다이아몬드(diamond)를 들 수 있다. 다이아몬드는 열역학적으로 흑연(graphite)보다 불안정하고, 고압 영역에서 열적 안정성을 지녔으며, 400-1700 K의 무산소 분위기에서 상압으로 가열하면 다이아몬드가 흑연으로 변하게 된다 [36].

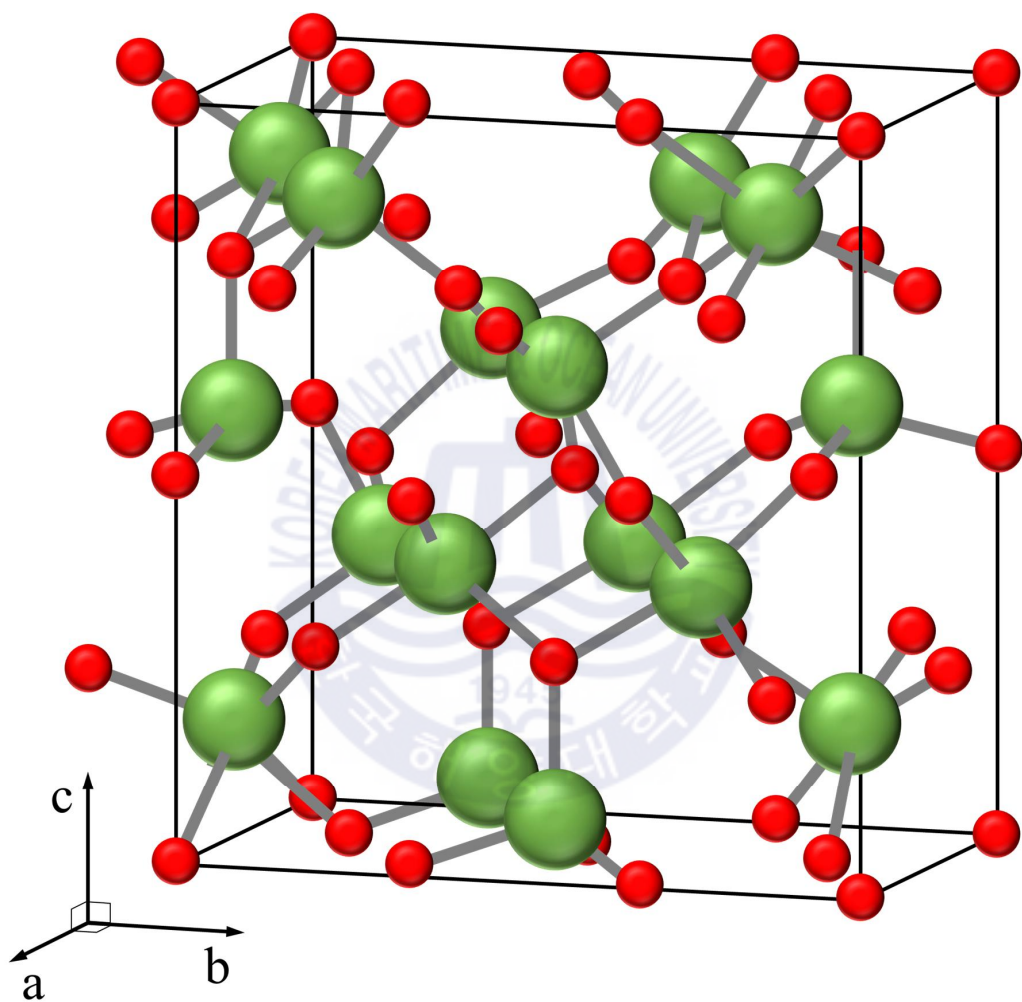




**Fig 2.1** Schematic behaviour of free energy of a system.

## 2.3 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 물리적 특성

$\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상 중에서 두 번째로 안정적인 상으로, 800 °C 이상의 온도에서 지속적인 열처리는  $\beta$ -상으로 전이를 유발한다 [25, 26]. 650에서 750 °C 까지 온도 범위에서 안정적으로 상을 유지하기 때문에 소자 제작 및 동작에 있어서 충분한 안정성을 지니고 있다.  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 구조적으로 orthorhombic 구조 (Fig 2.2)로 되어 있으나, 자발적으로 회전 도메인을 형성하여 hexagonal 형태를 이루는 것으로 밝혀졌다. 그렇기 때문에 sapphire, GaN, 그리고 SiC에 고품질의 에피층을 성장할 수 있다 [24-26, 37]. 전기적인 특성으로는, 4.6 eV에 달하는 넓은 밴드갭을 지녔으며  $\Gamma$  point에 가전자대의 최상단(VBM)이 매우 약하게 발견되었다 [23, 38]. 이는 아직 전도대의 최하단(CBM)의 정확한 위치가 확인되지 않았으나,  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 직접천이형 반도체라는 것을 강하게 암시한다 [38]. 또한,  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 강유전성 특성을 바탕으로 동적 히스테리시스를 측정한 결과가 존재한다 [27]. 큰 자발적인 분극으로 높은 밀도의 2차원 전자가스가 형성되어 hetero 구조 전계 효과 트랜지스터에 채널로 응용 가능한 특징이 있다.



**Fig 2.2** Unit cell of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 제 3 장 실험 방법

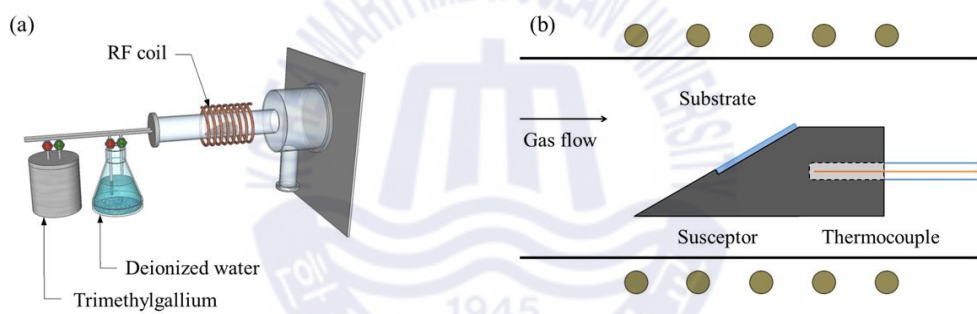
### 3.1 MOCVD 시스템

MOCVD는 유기금속 원료를 사용하는 CVD 계열의 장비로 고온 기판 위에서 화학적 기상반응으로 비휘발성 고체 박막을 합성하는 장비이다. 금속 유기 화합물의 분해 온도가 낮기 때문에 저온 성장이 가능하며 step coverage와 uniformity가 우수하고 다양한 화합물을 고품질 에피박막으로 성장할 수 있어 현대 반도체 산업에서 대량 생산을 위해 상용화 되어있다 [39].

MOCVD는 반응로 구조와 원료 가스 주입되는 방향에 따라 크게 수평형과 수직형으로 구분할 수 있다. 반응로는 일반적으로 석영(quartz) 재질을 사용하고 층류(laminar flow) 형성을 위해 매끈한 형태로 제작한다 [40]. 반응로 내부 발열체(susceptor)는 주로 높은 전기, 열 전도도를 지닌 흑연(graphite)으로 제작하고 반응로 주위에 위치한 라디오 주파수(radio frequency, RF) 코일에 전원이 인가되어 가열된다 [40]. MOCVD는 MBE나 GSMBE ( $< 10^{-7}$  Torr)와 달리  $10^{-2}$  Torr 이상에서 점성(viscous) 가스 흐름으로 동작하기 때문에 온도, 압력, 그리고 시

간 등의 규칙적인 변수 외에 내부 가스의 대류와 확산 등의 복잡한 변수가 존재한다. 이와 관련된 변수로 반응로 내부 발열체와 기관의 기울기를 들 수 있다. 기울기가 상승하게 되면 성장 속도의 균일성이 감소하지만, 전체적인 성장률이 증가하게 된다 [41].

본 연구에서 사용한 수평형 MOCVD의 구조는 Fig 3.1에 나타내었다. 반응로 외부에 라디오 주파수 코일이 감겨있고 석영 반응로 내부에 흑연 발열체가 존재한다. 대면적에 걸친 성장률과 성장 속도의 균일성의 균형을 맞추기 위해 발열체가 기울어진 형태로 제작하여 기관을 로딩하였다. 독립된 배관에서 Ga 전구체와 O 전구체가 carrier 가스로 bubbling 되어 반응로 내부로 이동한다. 반응로 내부에서 전구체는 확산, 흡착, 반응, 탈착 그리고 배출되는 과정을 거친다. 우선, 기관에 도달한 원료가스는 농도구배로 인해 농도가 높은 main gas flow에서 낮은 boundary layer로 확산하게 된다. 확산된 전구체는 기관에 흡착되어 열분해와 산화 환원 반응을 거쳐서 고체 박막이 형성되고 남은 반응 부산물 가스는 탈착하여 main gas flow로 증발하여 배출된다.



**Fig. 3.1** Schematic view of MOCVD (a) system and (b) reactor.

### 3.2 박막 성장 조건

Ga 전구체로 Trimethylgallium (TMG)를, O 전구체로 deionized water를 bubbling 하여 사용하였고, 캐리어 가스는 질소( $N_2$ ) 가스를 사용하였다. 화학 증착법을 통해  $Ga_2O_3$ 를 성장하기 위한 O 전구체로 크게 산소( $O_2$ ) 가스와 pure  $H_2O$  mist가 사용되는데 종래의 연구에 의하면  $H_2O$  bubbler가 산소 가스보다 효율적이며 안전하다는 결과가 존재한다 [42]. TMG와  $H_2O$  bubbler의 온도는 각각  $-10$ 과  $25\text{ }^{\circ}C$ 를 유지했다. TMG bubbler를 통과하는 캐리어 가스의 유량은  $7\text{ sccm}$ 으로 고정되었고,  $H_2O$  bubbler를 통과하는 캐리어 가스의 유량은  $350$ 에서  $500\text{ sccm}$  범위로 변화를 주었다. Graphite susceptor의 온도는  $600, 650, 700, 750$  그리고  $800\text{ }^{\circ}C$ 로 변화를 주어 성장하였다. *c*-sapphire를 표준 기판으로 성장을 수행하였고, 기판 대칭성의 영향을 확인하기 위해서 GaN template과 low temperature (LT)  $Ga_2O_3$  버퍼층 위에 추가적으로 성장을 수행하였다.

### 3.3 Photodetector 제작 조건

성장한  $Ga_2O_3$  박막 위에 전자빔 증착기(E-beam evaporator)로 Ti / Au ( $100 / 1000\text{ }\text{\AA}$ ) 전극을 증착하였다. 전극 증착 후, 질소 분위기로  $500\text{ }^{\circ}C$ 에서 10분간 열처리하여 MSM photodetector를 제작하였다. 제작된 소자는  $1000 \times 5000\text{ }\mu m^2$  크기의 직사각형 형태의 전극이 주기적으로 배열되어 있으며, 전극 간격의 폭은  $100\text{ }\mu m$ 이다.

**Table 2** Growth conditions of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films.

Substrates	c-sapphire, GaN template, LT buffer layer	
Reactor pressure	760 Torr	
Flow rate for carrier N <sub>2</sub> gas	1000 sccm	
Growth temperature	600, 650, 700, 750, 800 °C	
Bubbling flow rate	TMGa (-10 °C)	7 sccm
	Pure H <sub>2</sub> O (25 °C)	350, 400, 450, 500 sccm
Growth time	30 min	



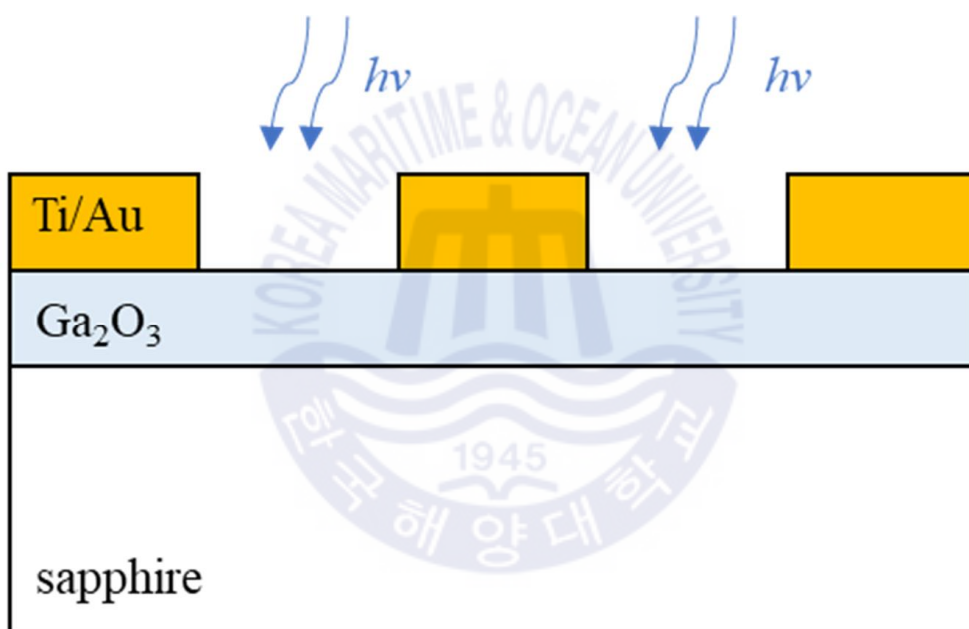


Fig. 3.2 Cross sectional schematic of MSM photodetector.

### 3.4 측정 장비 및 방법

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 구조적 특성을 측정하기 위해 Rigaku 사의 Smart Lab 고분해능 X선 회절장치(high resolution X-ray diffraction, HR-XRD)를 사용하였다. 결정성 제어를 확인하기 위해  $\omega$ -2 $\theta$  스캔법, 결정성 측정을 위해 rocking curve 스캔법, 그리고 결정구조와 결정면 상호 관계(in-plane orientation)를 파악하기 위해  $\phi$  스캔법을 이용하였다.

박막의 표면 형상과 음극선 발광(cathode luminescence, CL)을 측정하기 위해 TESCAN 사의 MIRA-3 전계 방출 주사 전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 사용하였다. Sapphire 기판 위 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 절연성으로 인한 전자 차징 현상을 방지하기 위해서 금(Au) 코팅을 3분간 진행한 뒤 측정하였다. CL 측정 시 panchromatic 이미지와 그에 해당하는 발광 스펙트럼을 확인하였다.

Photodetector의 광-전기적 특성을 측정하기 위해 MSTECH 사의 probestation과 KEITHLEY 사의 반도체 분석 프로그램을 사용하였다. Photodetector의 분리된 두 전극사이에 white LED와 266 nm laser 광원을 조사시켰고, 전극에 탐침을 접촉시켜 전압에 따른 전류 값을 측정하였다. 또한, 광원을 on/off 하여 시간에 따른 전류 값 측정을 통해 photodetector의 광응답성을 확인하였다.

## 제 4 장 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 의 상 제어

### 4.1 유량과 온도의 영향

#### 4.1.1 XRD $\omega$ -2 $\theta$ scan 분석

Fig. 4.1에는 600 °C에서 다른  $\text{H}_2\text{O}$  bubbler 유량으로 성장한 시료의 XRD  $\omega$ -2 $\theta$  패턴을 나타내었다. 20.48°, 41.66°, 그리고 64.52°에서 확인되는 피크는 각각 sapphire (0003), (0006) 그리고 (0009) 피크이다.  $\text{H}_2\text{O}$  bubbler의 유량이 350에서 450 sccm 사이의 범위인 시료들은 모두 비정질이 형성되었고 500 sccm으로 성장한 시료는 결정화된 박막이 형성되었다.  $\text{H}_2\text{O}$  bubbler의 유량 변화만으로 확인한 결정성 차이가 나타났으며  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  결정을 형성하기 위해서 최소 산소 유량이 필요함을 확인하였다. 본문에서 나타내지 않았으나 300 sccm에서 성장한 시료들은 모두 비정질이 형성되거나 박막 자체가 형성되지 않는 현상이 발생했다. 분명한 결정성이 나타난 500-sccm 시료는 18.9°, 38.4° 그리고 59.1°에서 각각  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (-201), (-402) 그리고 (-603) 피크와 19.2°, 38.9°, 그리고 59.9°에서 각각  $\varepsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (002), (004) 그리고 (006) 피크가 확인되었다. 단일상이 아닌 두 상이 공존하는 혼합상의 형성원인은 자유에너지 관점으로 볼 수 있다. Yoshioka et al.

은 Helmholtz 자유에너지 관점으로 5가지 결정상의 안정성에 관해 연구하였고  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 유사한 자유에너지를 가졌기 때문에 혼합상이 형성되기 쉽다고 발표하였다 [7, 43]. 혼합상 형성의 또다른 원인은 핵생성 관점으로 볼 수 있다. 기판과 박막의 격자부정합으로 인한 불가피한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 핵생성을 두 번째 원인으로 들 수 있다 [44].

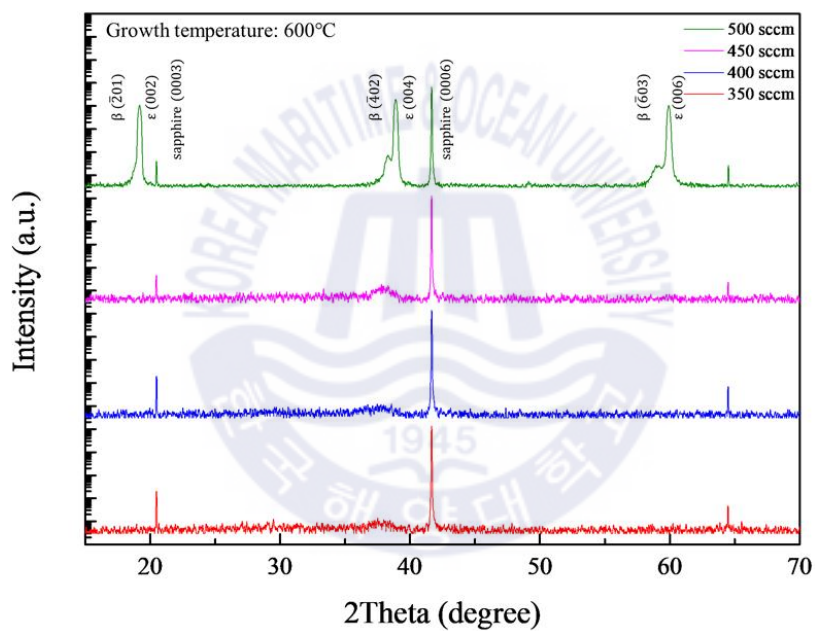
Fig. 4.2에는 650 °C에서 다른 H<sub>2</sub>O bubbler 유량으로 성장한 시료의 XRD  $\omega$ -2 $\theta$  패턴을 나타내었다. 350에서 500-sccm 시료 모두  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-201)과  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (002) 계열의 피크가 확인되었다. 유량이 변화함에 따라 각 박막의  $\beta$ -상 피크의 intensity가 변화하였고, 450-sccm 시료에서  $\beta$ -상 피크의 intensity가 가장 낮은 것으로 확인되었다. 여기서 주목할 점은 모든 XRD 데이터 중  $\beta$  /  $\epsilon$ -상 비율이 가장 낮은 650 °C와 450 sccm 조건이  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성장을 위한 최적의 조건이라는 것이다.

650 °C보다 높은 온도에서 성장한 박막에서 인상적인 XRD 스펙트럼의 변화가 확인되었다. 700 °C에서 다른 H<sub>2</sub>O bubbler 유량으로 성장한 시료의 XRD  $\omega$ -2 $\theta$  패턴을 Fig. 4.3에 나타내었다. 650 °C에서 성장한 결과와 비슷하게 모든 시료에서  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-201)과  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (002) 계열의 피크가 확인되었다. 성장 온도가 상승함에 따라 일반적으로  $\beta$ -상 피크의 intensity가 상승하였다. 추가적으로, H<sub>2</sub>O bubbler 유량이 상승함에 따라  $\beta$  /  $\epsilon$ -상 비율이 상승하였고, 500 sccm 유량에서는  $\beta$ -상 분율이  $\epsilon$ -상 분율을 초과하였다. 이러한 경향은 750 °C (Fig. 4.4) 성장 온도 결과에서도 확인이 가능하다. 온도 상승으로 인해 혼합상 ( $\beta$ + $\epsilon$ ) 시료의  $\beta$ -상 분율이 증가하였고,  $\epsilon$ -상 분율을 초과한 시료의 수가 더 증가하였다. 추가적으로 750 °C에서는  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (401)과  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (205) 회절 피크가 37.4°와 62.1°에서 발견되었다. 열에너지의 증가로 인해 특정 면에 대한 활성화 에너지가 상승하였고 다른 면방향 결정 형성을 초래한 것으로 판단된다.

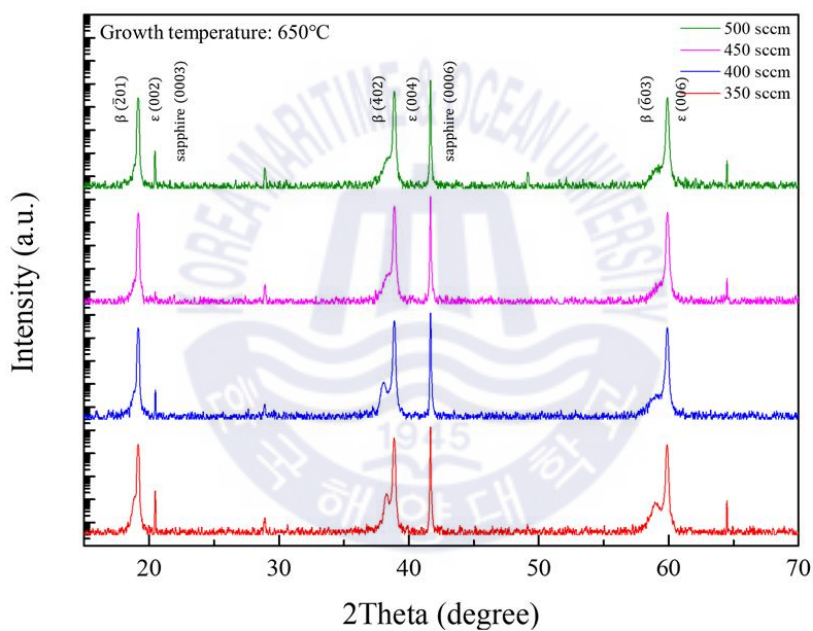
앞서 보인 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 XRD 결과를 간략히 요약하여 온도와 H<sub>2</sub>O bubbler 유량별 phase diagram을 Fig. 4.5에 나타내었다. XRD 결과에서 우세한 결정상을

그래프로 표시하였다. 비정질 시료들은 ‘Amorphous-like’으로 나타내었고, 각각  $\epsilon$ -상과  $\beta$ -상이 우세한 시료들은 ‘ $\epsilon$ -rich’과 ‘ $\beta$ -rich’으로 나타내었다. Phase diagram을 통해 성장 온도와 유량에 따른  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막의 성장 경향을 파악할 수 있다.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  결정을 형성하기 위해서 최소 산소 유량이 필요하며, 온도와 유량이 상승할 때  $\beta$ -상 분율이 상승하는 경향을 보인다. 결정상 제어에 가장 중요한 요인은 온도지만 VI/III족 유량 또한 중요하게 작용함을 알 수 있다 [44].

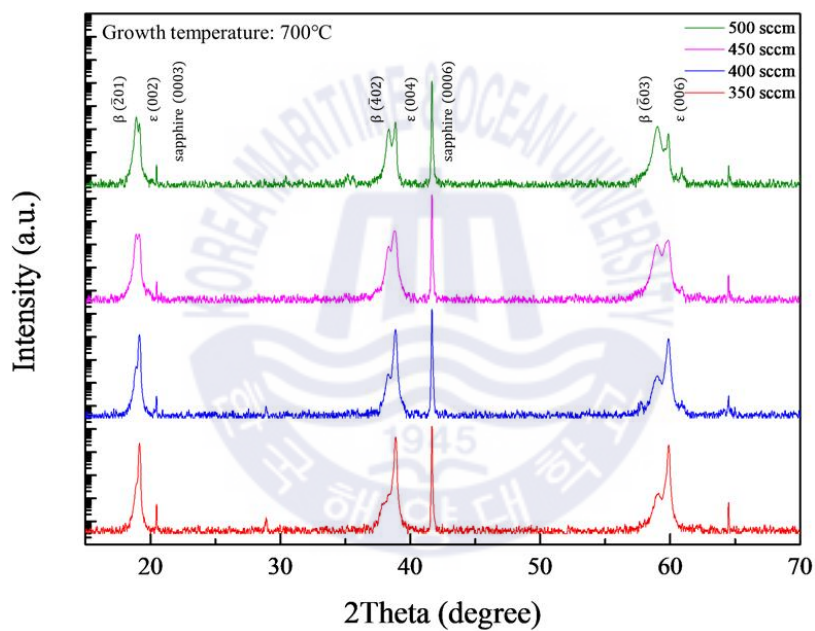




**Fig. 4.1** XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$ ) of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown on sapphire with different oxygen flow rates at 600 °C.

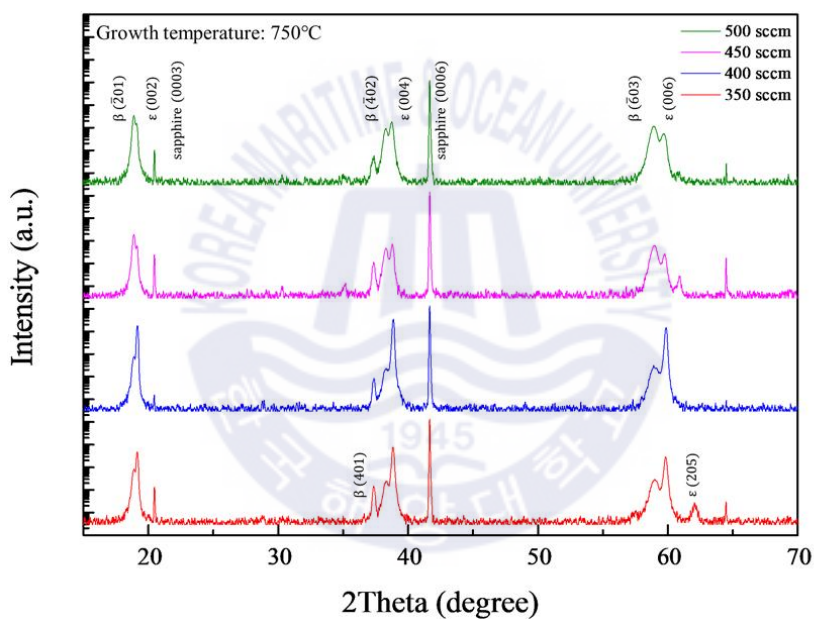


**Fig. 4.2** XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$ ) of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown on sapphire with different oxygen flow rates at 650 °C.

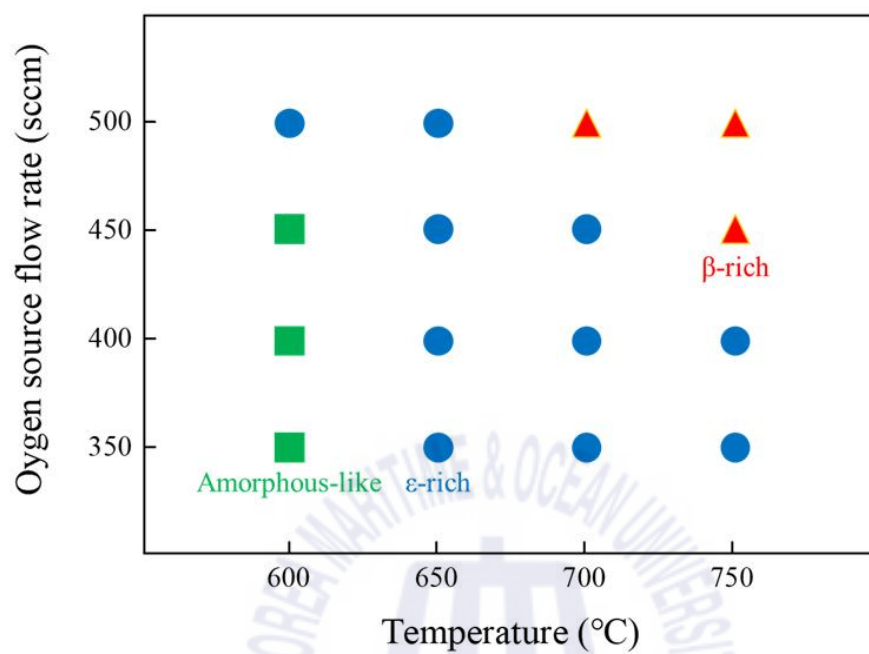


**Fig. 4.3** XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$ ) of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown on sapphire with different oxygen flow rates at 700 °C.





**Fig. 4.4** XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$ ) of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown on sapphire with different oxygen flow rates at 750 °C.

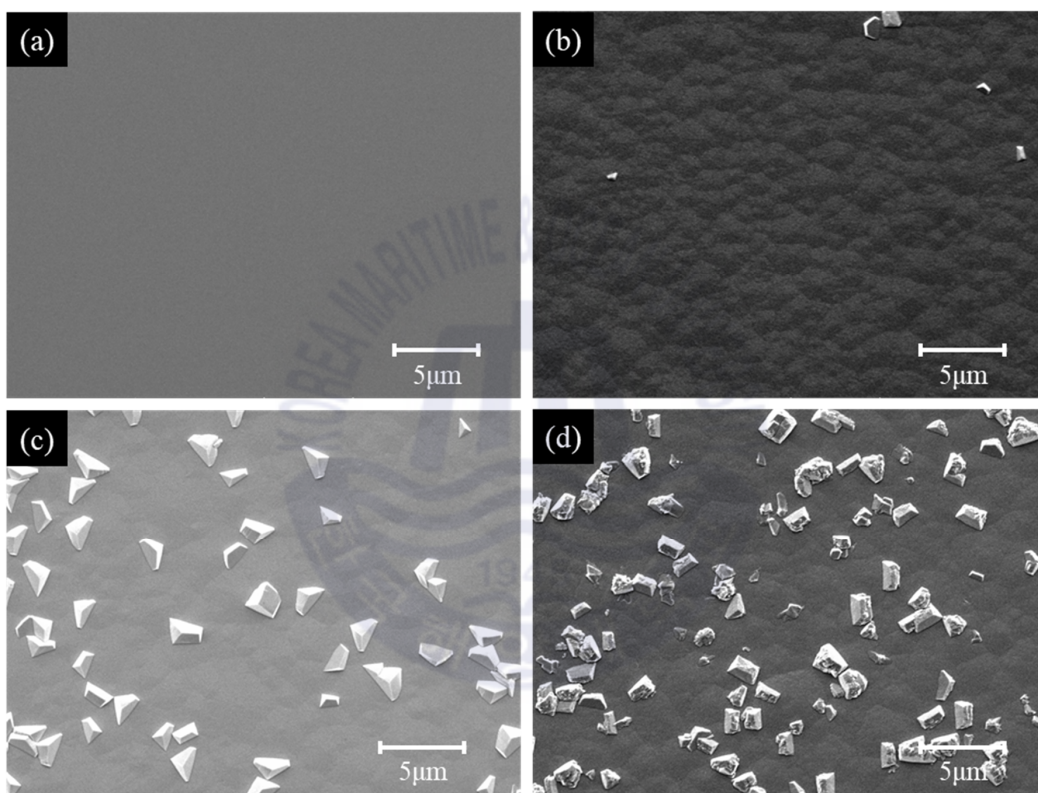


**Fig. 4.5** Phase diagram of mixed phase  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  films grown on sapphire.

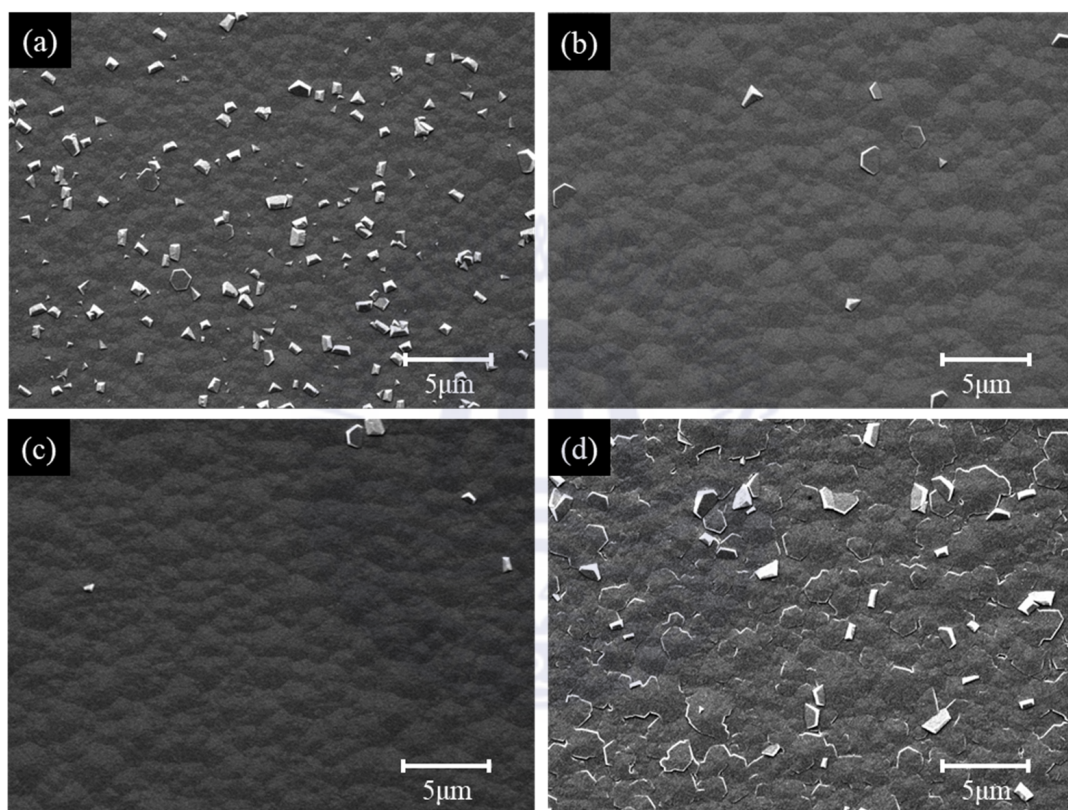
#### 4.1.2 SEM 분석

Fig. 4.6에는 450 sccm에서 다른 온도로 성장한 시료의 SEM 표면 이미지를 나타내었다. 가장 낮은 600 °C에서 성장한 비정질 박막의 표면은 상대적으로 표면이 매끄럽고 평탄했으며, 성장 온도가 상승함에 따라 박막의 표면에서 3D-grain 구조가 형성되어 표면 거칠기가 상승하였다. 600 °C 시료의 경우 기판 표면에 흡착된 원자의 낮은 활성화 에너지로 인해 결정화되지 않아 매끄러운 비정질 상태로 표면이 형성된 것으로 판단된다. 650 °C 시료의 경우에는 거칠기가 상승했으나 가장 낮은 3D-grain 밀도가 확인되었으며, 3D-grain은 hexagonal과 유사한 형태를 나타내었다. 성장 온도가 700 °C로 상승하자 hexagonal 형태를 유지한 채 3D-grain 밀도가 상승하였고, 가장 높은 온도인 750 °C에서는 불규칙적인 3D-grain 형태가 확인되었다. 표면의 3D-grain 형성은 격자 부정합으로 인한 불가피한  $\beta$ -상 핵생성이 원인으로 추정된다. Figs. 4.2와 4.3에서 보인 XRD 스펙트럼에서  $\beta$ -상 분율이 가장 작은 650 °C 시료에서 3D-grain 밀도가 가장 낮고,  $\beta$ -상 분율이 가장 높은 700 °C 시료에서 3D-grain 밀도가 가장 높다.

Fig. 4.7에는 650 °C에서 다른 유량으로 성장한 시료의 SEM 표면 이미지를 나타내었다. 앞서 언급한 3D-grain의 형성 원인인  $\beta$ -상 핵생성으로 인해,  $\beta$ -상 분율이 비교적 높은 350-sccm 시료의 3D-grain 밀도가 높게, 450-sccm 시료의 3D-grain 밀도는 가장 낮게 나타났다. 400과 450-sccm 시료의 표면상태는 양호한 반면, 500-sccm 시료의 표면은 매우 거칠고 껍질이 벗겨진 형태가 확인되었다. 이러한 형태의 원인을 유량 상승으로 인한 boundary layer의 상승한 원자 밀도로 들 수 있다. 원자밀도가 상승함에 따라 표면 확산거리가 짧아져 안정적인 박막 성장을 방해한 것으로 추측된다.



**Fig. 4.6** SEM images of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers grown on sapphire with an oxygen flow rate of 450 sccm at (a) 600, (b) 650, (c) 700, and (d) 750 °C.



**Fig. 4.7** SEM images of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers grown on sapphire with oxygen flow rates of (a) 350, (b) 400, (c) 450, and (d) 500 sccm at 650 °C.

## 제 5 장 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정성장

### 5.1 기판의 영향

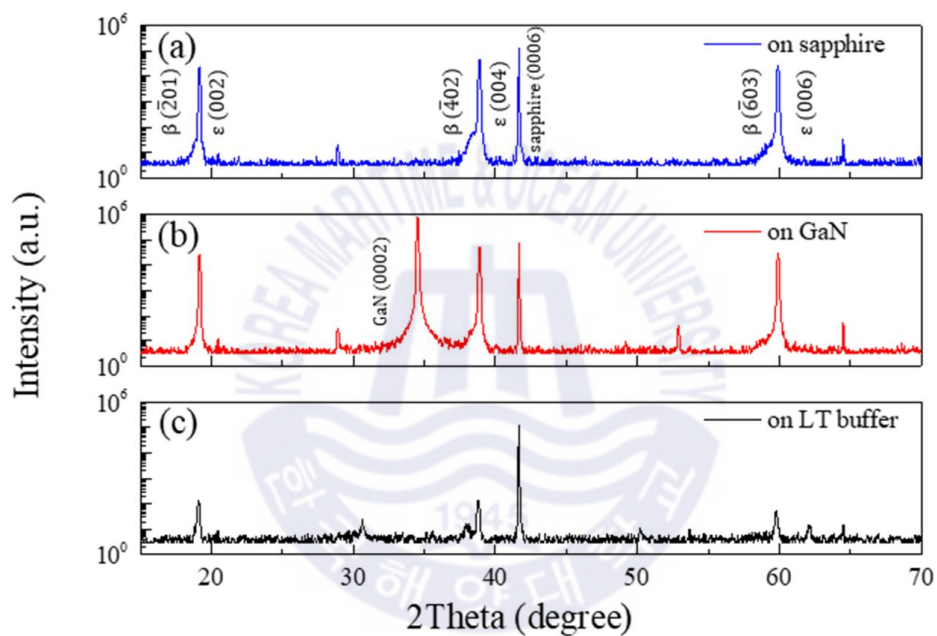
#### 5.1.1 XRD $\omega$ -2 $\theta$ scan 분석

앞선 XRD와 SEM의 구조적, 형태적 분석 결과를 통해 확인한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 최적의 성장 조건을 토대로 GaN template과 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 저온 버퍼층에 추가로 성장하여 Fig. 5.1에 XRD 패턴을 나타내었다. Fig. 5.1(b)에서 34.5°에 해당하는 피크는 GaN (0002)이다. GaN template에 성장한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 sapphire 기판의 경우와 마찬가지로  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (002) 계열의 피크가 나타났으며,  $\beta$ -상의 혼입이 매우 적은 것을 확인할 수 있다. GaN 또한 hexagonal 구조를 지녔기 때문에 높은  $\epsilon$ -상 분율을 확인할 수 있다. 종래의 연구에서 halide vapor phase epitaxy (HVPE)를 이용한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성장에 관련된 결과가 존재한다. 동일한 실험 조건 상에서 sapphire와 GaN 기판에 각각  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [45]와  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25]가 성장되었다. MOCVD 성장장비를 사용한 본 연구에서는 양 기판 모두  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 성장되었고, 이러한 결과는 MOCVD와 HVPE의 성장 매커니즘의 차이에서 기인한 것으로 판단된다.



저온 버퍼층에서 성장한 시료(Fig. 5.1(c))에서  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (-402) 피크,  $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (002) 계열 피크 그리고  $30.6^\circ$ ,  $62.1^\circ$ 에 해당하는 (013)과 (205) 피크가 확인되었으나 매우 낮은 intensity를 보였다. 성장된 박막의 두께는 다른 시료와 비교해 큰 차이는 없었으나 결정성이 매우 하락한 결과가 나타났다. 이는 비정질  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  저온 버퍼층이 sapphire 기판의 격자 대칭성을 차단하는 역할을 하였기 때문에 발생한 현상으로 판단된다. 이에 대한 자세한 논의는 5.2절에서 진행하도록 한다.





**Fig. 5.1** XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$  scan) of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers grown on (a) sapphire, (b) a GaN template, and (c) a low-temperature buffer layer.



### 5.1.2 XRD rocking curves

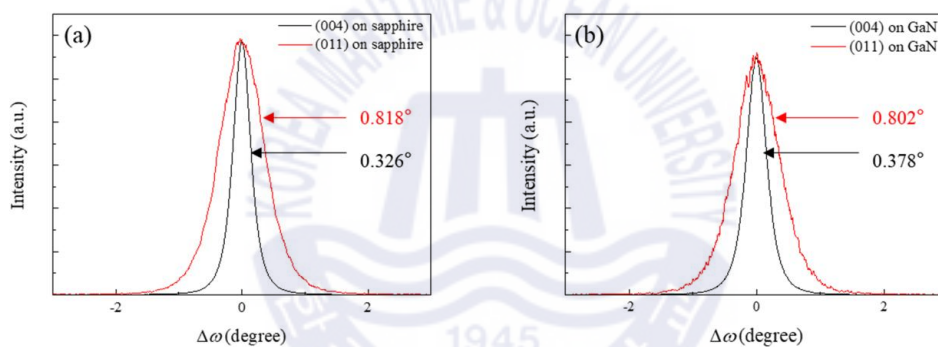
XRD rocking curve 측정법을 통해 각 기판에서 성장한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 결정성과 관통 전위밀도를 비교하였다. XRD 장비 고니오미터의  $2\theta$ 를 고정시킨채, X-선 입사각인  $\omega$ 를 스캔하는 방식으로 박막의 대칭 결정면 (004)면과 비대칭 결정면 (011)면을 측정하였다. Fig. 5.2에서 sapphire와 GaN에 성장한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 rocking curve를 각각 나타내었다. 각 피크의 반치폭은 (004)면과 (011)면에서 sapphire 기판을 사용한 경우 각각 0.326°와 0.818°이고, GaN template을 사용한 경우에는 각각 0.378°와 0.802°이다. 격자 부정합에 따라 기판과 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 사이에 관통 전위가 발생하게 되는데, (004)면에 대한 rocking curve 반치폭은 나사 전위밀도와 관련있고 (011)면에 대한 것은 칼날 전위밀도와 관련있다 [46-48]. 나사 전위밀도  $N_{screw}$ 는 식 (5.1)을 이용하여 계산할 수 있으며 나사 전위밀도의 Burgers 벡터인  $b_{screw}$ 는 약 0.291 nm이다.

$$N_{screw} = (FWHM_{(002)})^2 / 9(b_{screw})^2 \quad (5.1)$$

칼날 전위밀도  $N_{edge}$ 는 식 (5.2)을 이용하여 계산할 수 있으며 칼날 전위밀도의 Burgers 벡터인  $b_{edge}$ 는 약 0.961 nm이다.

$$N_{edge} = (FWHM_{(011)})^2 / 9(b_{edge})^2 \quad (5.2)$$

정밀한 계산을 위해서 TEM 분석을 통해 측정된 Burgers 벡터가 필요하지만, 본 연구에서는 격자상수 값으로 대체하여 정성적으로 평가하였다. 계산된  $N_{screw}$  값은  $4.19 \times 10^8$  (sapphire)과  $5.64 \times 10^8$  (GaN)이고  $N_{edge}$  값은  $2.67 \times 10^{10}$  (sapphire)과  $2.57 \times 10^{10}$  (GaN)이며, Table 3에 요약하였다. 두 시료 사이의 칼날 전위밀도 차이는 적은 반면, 나사 전위밀도 차이에서 유의미한 결과가 발생하였다. 이에 대한 원인은 박막과 기판 사이의 격자 부정합 차이인 것으로 판단되나 더욱 심층적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 sapphire 사이의 격자 부정합은 4.1%이고, GaN 사이의 격자 부정합은 8.8%로 확인되었다 [25, 27].



**Fig. 5.2** XRD rocking curves of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers grown on (a) sapphire and (b) GaN with an oxygen flow rate of 450 sccm at 650 °C.

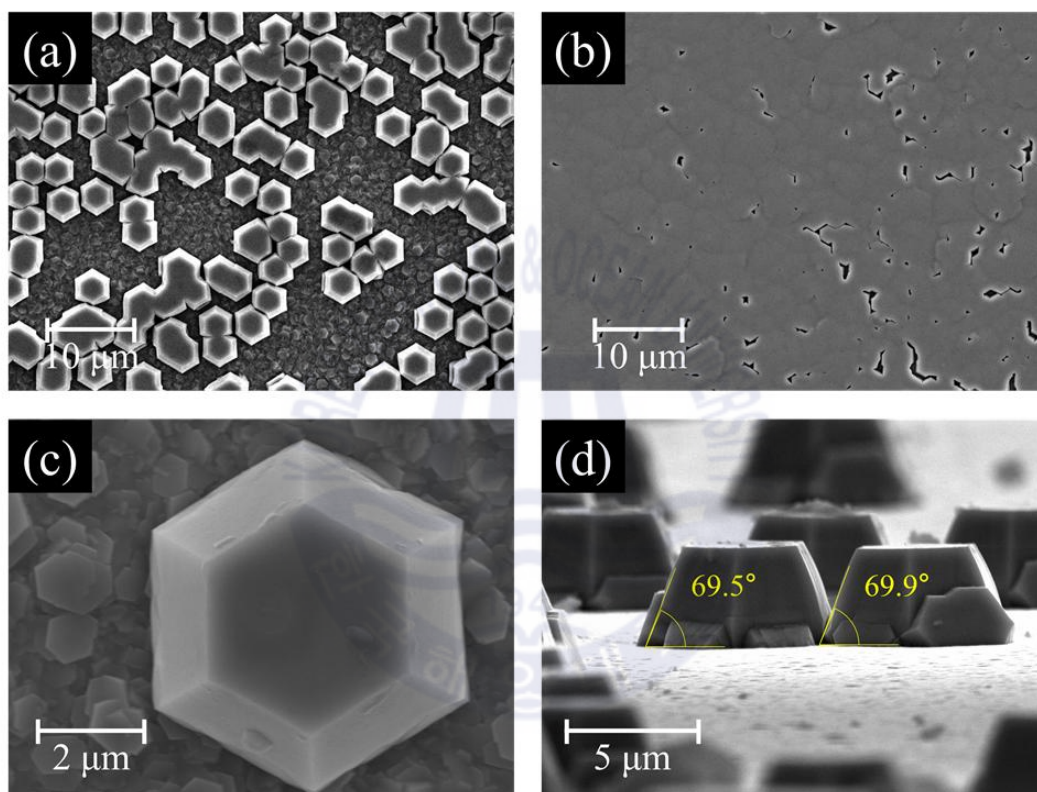
**Table 3** Summary of  $N_{\text{screw}}$  and  $N_{\text{edge}}$  determined from the rocking curve.

Sample	$\text{FWHM}_{(001)}$ [degree]	$N_{\text{screw}}$ [cm <sup>-2</sup> ]	$\text{FWHM}_{(011)}$ [degree]	$N_{\text{edge}}$ [cm <sup>-2</sup> ]
On sapphire	0.326	$4.19 \times 10^8$	0.818	$2.67 \times 10^{10}$
On GaN	0.378	$5.64 \times 10^8$	0.802	$2.57 \times 10^{10}$

## 5.2 결정 성장 매커니즘

### 5.2.1 SEM 분석

최적의 성장 조건으로 sapphire 기판에 성장한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면 형상을 Fig. 5.3에 나타내었다. 본 연구에서 성장한 모든 시료의 대부분 영역은 투명하고 평평한 박막 형태를 보였으나, 기판의 가장자리 영역은 원료 가스의 공급이 원활하지 않아 결정핵들이 병합되지 않은 채로 남아있다. 따라서 완전한 2차원적 박막이 형성되지 못하고 독립된 island들을 다수 확인할 수 있다. Fig. 5.3 (a)를 통해 모든 island는 hexagonal 형태를 띠며 일정한 배향으로 정렬되어 있음을 알 수 있다. 기판의 대칭성의 영향에 기인한 것으로 판단된다. 박막의 가장자리에서 중앙으로 가면서 island들이 병합되어 비교적 매끄러운 2차원 박막 구조가 형성됨을 Fig. 5.3 (b)를 통해 알 수 있다. 단일 hexagonal island를 확대한 이미지(Fig. 5.3 (c))에서 island의 가장자리는 수직이 아닌 경사진 결정면이 나타내며 바닥면과의 경사를 확인한 결과 약 70°를 이루는 것으로 확인되었다. XRD 분석상  $\chi$ 각이 70°인 지점에서 회절이 발생하는 면은  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (121)면이므로 island의 가장자리는 {121}면으로 판단할 수 있다. 일반적인 결정 성장 과정에서 단위면적당 미만족 결합(dangling bond) 밀도가 낮으면 결정 성장 속도가 느리며, 그에 따라 최종적으로 노출되는 결정면이 형성되는 경향이 있다. 본 연구에서 병합이 완전히 이루어진 평평한 영역에서 (001)면만 나타나기 때문에 (121)면 보다는 (001)면의 결정 성장 속도가 더 느리고 미만족 결합 밀도도 낮은 것을 알 수 있다.



**Fig. 5.3** SEM images showing (a) incomplete merge region, (b) nearly merged region, (c) expanded top view of a single hexagonal island and (d) tiled hexagonal islands on a sample grown at 650 °C.

### 5.2.2 XRD $\Phi$ scan

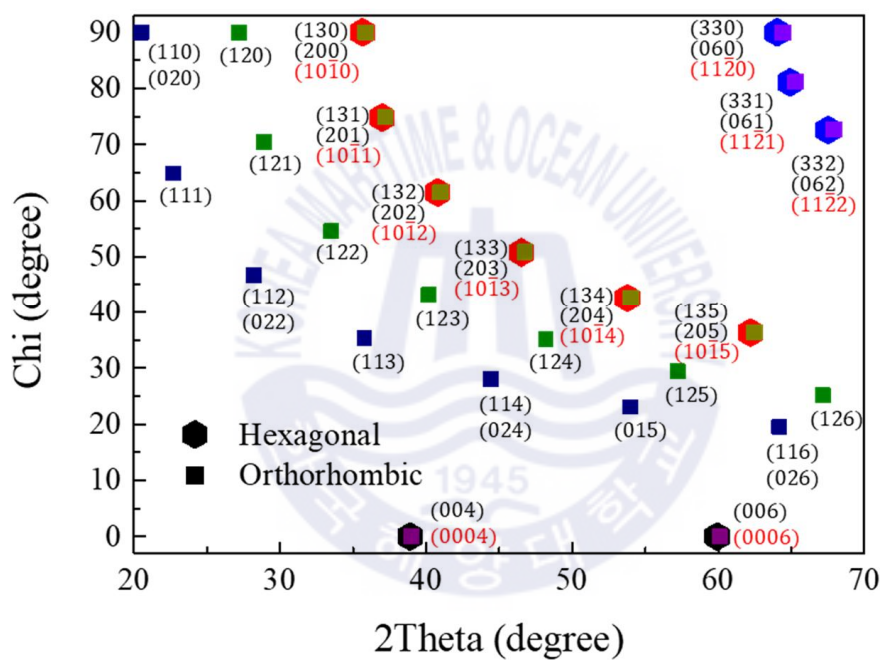
$\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 연구 초기부터 결정구조가 hexagonal 구조라는 주장과 orthorhombic 구조라는 주장이 대립하여 결정구조 확립에 어려움이 있었다 [7, 11]. 앞서 보인 SEM 이미지에서도  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 hexagonal 형태가 나타난 것을 확인할 수 있지만, 최근에 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조에 관련된 연구에서 XRD  $\Phi$  scan 결과를 바탕으로  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 hexagonal이 아닌 orthorhombic 구조임을 밝혀내었다 [49]. Fig. 5.4에 XRD의  $2\theta$ 와  $\chi$ 각의 관계에 따른  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 회절에 대한 정보를 나타내었고 hexagonal  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 orthorhombic  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 회절지점을 구분하여 표시하였다. Hexagonal 회절지점은 orthorhombic 회절지점과 모두 겹치기 때문에  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조를 선부르게 hexagonal로 단정지을 수 없다.  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (122) 회절지점을 비롯한 hexagonal 격자가 존재하지 않는 지점에서 XRD  $\Phi$  scan을 진행한다면  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조를 증명할 수 있다. 이에 근거하여  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 (122)면을 비롯한 다른 면에 대한 XRD  $\Phi$  scan을 Fig. 5.5에 나타내었다. (122) 결정면에 대한  $\Phi$  scan 결과로 총 12개의 회절피크가 발생하였으며, 이는 본 연구에서 성장한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또한 orthorhombic 구조를 형성한 것을 확인할 수 있다. 추가적으로,  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (131) 또는 (201)과 (022) 또는 (112) 그리고 sapphire (10-11)면에 대한 XRD  $\Phi$  scan 결과로 결정면 상호 관계를 확인하였다. Sapphire (10-10)은  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110), (010)과 평행하고  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (130), (100)과 30° 차이나는 방향으로 정렬되어 있다. (13 $l$ )와 (20 $l$ ) 그리고 (02 $l$ )와 (11 $l$ ) 반사는 회절이 발생하는  $2\theta$ 와  $\chi$ 각이 일치하기 때문에 구별하는데 어려움이 있으나 앞으로 논의할 three rotational domain과 밀접한 관련이 있다.

Nishinaka et al.은 orthorhombic 구조인  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 마치 hexagonal 구조처럼 형성되는 원인으로 three rotational domain 형성을 제시하였다 [50]. Three rotational domain은 orthorhombic 단일 unit cell이 120°씩 회전하는 형태로써, (130) 결정면과 (100) 결정면이 서로 평행하고 (110) 결정면과 (010) 결정면이 서로 평행한다. Three rotational domain의 간략한 모식도를 Fig 5.6에 나타내었다 [51]. 이러한 domain이 형성되는 두 가지 매커니즘을 제시하였는데, 하나는 orthorhombic

domain이 자발적으로  $120^\circ$ 씩 회전하며 형성되는 것과 다른 하나는 기판의 대칭성으로부터 유도되어 형성되는 것이다. 두 가지 가능성을 명확히 규명하기 위해 본 연구에서는 비정질 저온 성장  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  버퍼층에 성장한  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 SEM 이미지(Fig. 5.7)를 제시하였다. Fig. 5.3(a)에 나타난 sapphire 기판에 성장한 결과와 달리 hexagonal island가 일정한 배향 없이 무작위하게 형성되었다. 그러므로,  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  결정은 orthorhombic domain이 자발적으로  $120^\circ$ 씩 회전하여 hexagonal island를 형성하고, 기판의 대칭성으로 인해 island의 배향이 결정되는 것을 알 수 있다. 따라서, 각각의 매커니즘이 독립적인 원인으로 작용하는 것이 아닌 두 매커니즘이 동시에 작용하여 three rotation domain을 형성하는 결론을 내릴 수 있다.

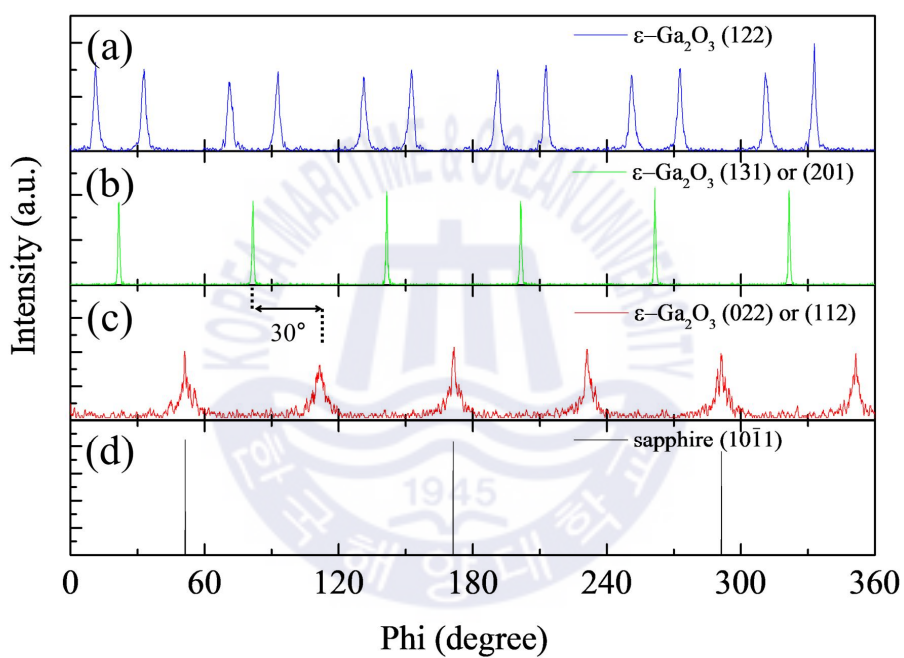




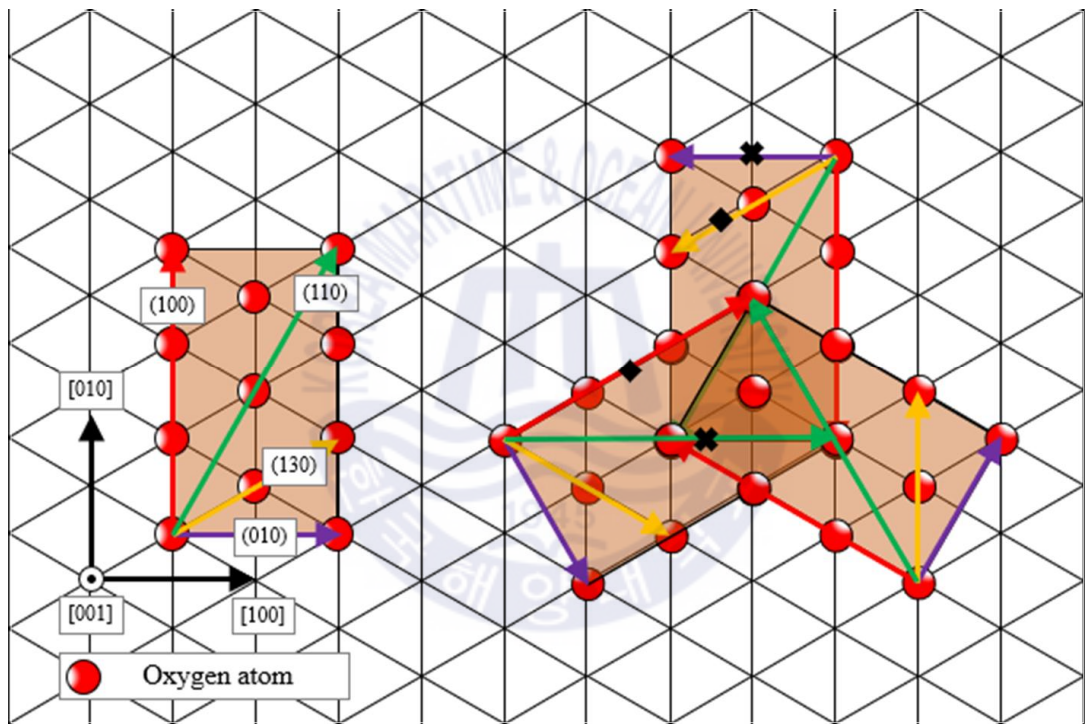


**Fig. 5.4** Relationships between  $2\theta$  and  $\chi$  angle of XRD for orthorhombic and hexagonal structures of  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

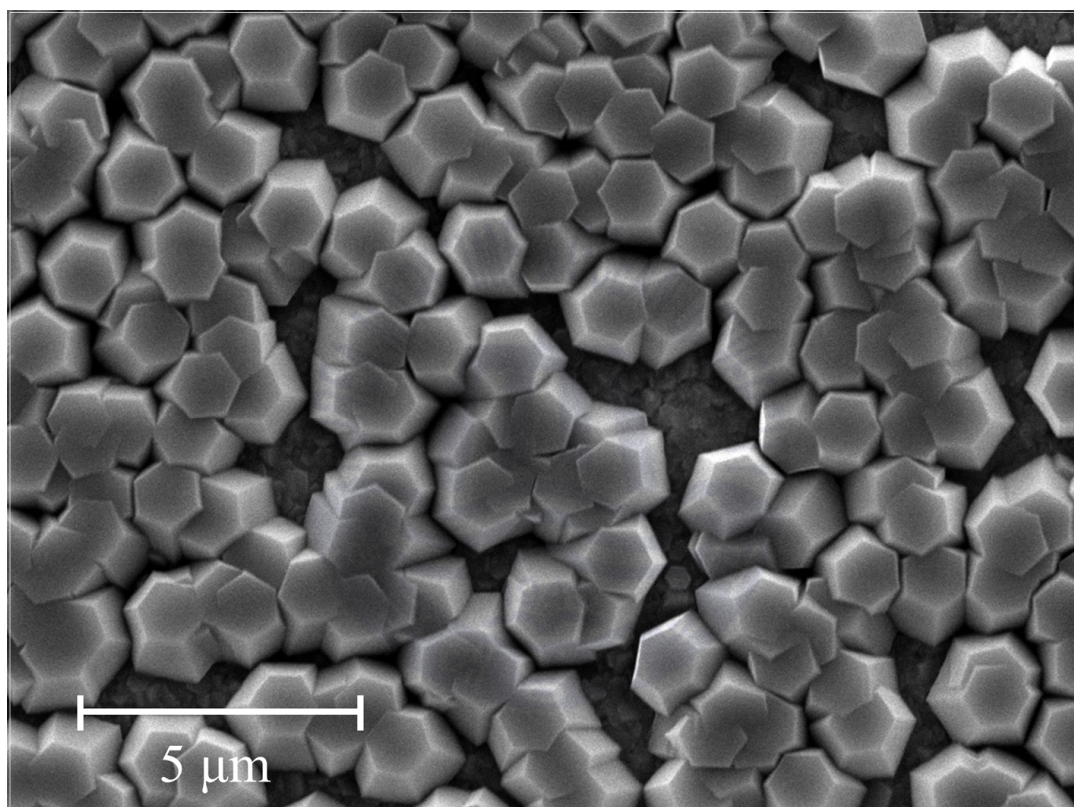




**Fig. 5.5** XRD  $\phi$  scan results on different crystal plane of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (a) (122) (b) (131) or (201), (c) (022) or (112) and (10-11) of sapphire.



**Fig. 5.6** Schematic view of three rotational domain.

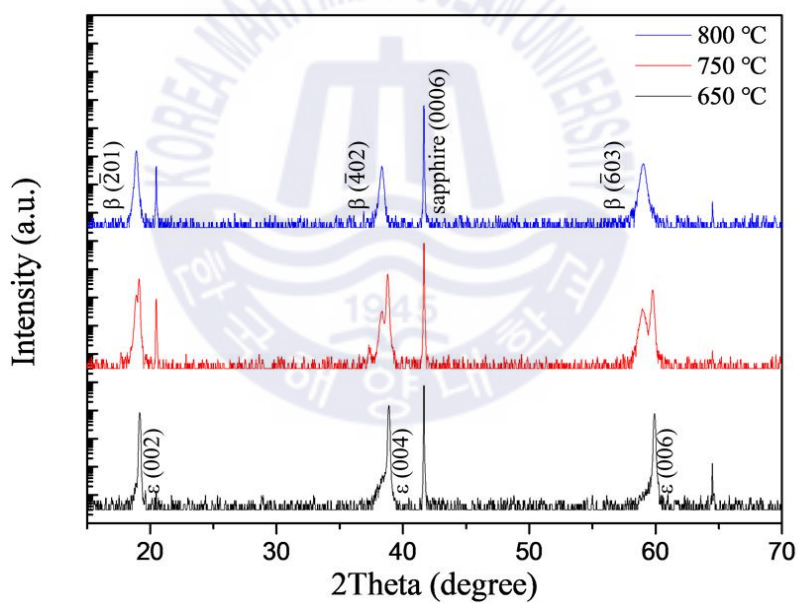


**Fig. 5.7** SEM image of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal islands grown on low temperature buffer layer.

## 제 6 장 MSM photodetector

### 6.1 XRD $\omega$ -2 $\theta$ scan 분석

MSM photodetector 소자 제작에 사용된 박막의 XRD 분석 결과를 Fig. 6.1에 나타내었다. 성장 온도를 650, 750, 그리고 800 °C로 변화시켜 *c*-sapphire에 각각  $\epsilon$ -, ( $\epsilon$ + $\beta$ )-, 그리고  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 성장하였다. 모든 시료는 동일하게 41.66°에서 sapphire (0006) 피크가 확인되었다. 650 °C에서 성장한 시료는 19.17°, 38.89°, 그리고 59.91°에서 발생한 피크는  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (002), (004), 그리고 (006) 피크이다. 750 °C에서 성장한 시료는 18.91°, 38.34°, 그리고 59.00°에서 발생한 피크는  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-201), (-402), 그리고 (-603) 피크와 19.12°, 38.78°, 59.77°에서 발생한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (002), (004), 그리고 (006) 피크가 확인되어 혼합상 ( $\epsilon$ + $\beta$ )이 형성된 것을 알 수 있다. 혼합상의 형성 원인에 대해서는 앞선 4.1절에서 논의하였다. 800 °C에서 성장한 시료는  $\epsilon$ -상이 포함되지 않은 순수한  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만 확인되었다.



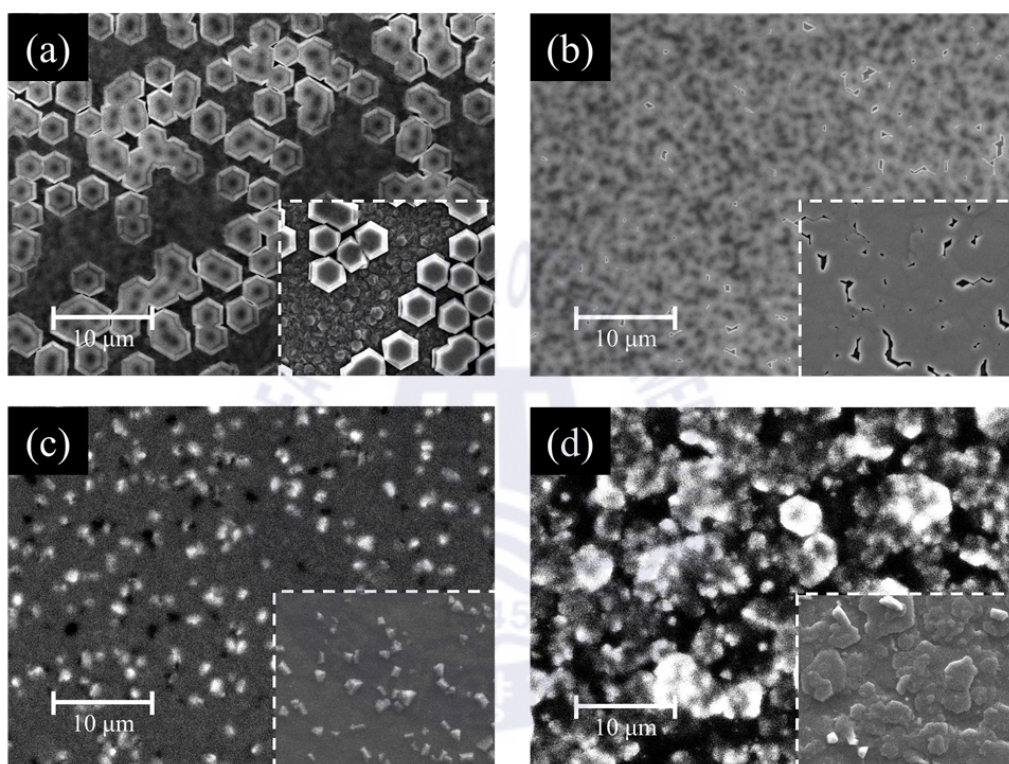
**Fig. 6.1** XRD patterns ( $\omega$ - $2\theta$ ) of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films of MSM photoetector.

## 6.2 광학적 특성 분석

### 6.2.1 CL 이미지 분석

Fig. 6.2에는  $\varepsilon$ -,  $(\varepsilon+\beta)$ -,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 음극선 발광 이미지를 나타내었다. Fig. 6.2(a)에서 보인  $\varepsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 hexagonal island 가운데 검은 영역은 핵생성이 일어나는 부분으로 판단된다. 핵생성 영역을 따라 관통전위가  $c$ -축 방향으로 진행되었고 높은 결함 밀도로 인해 발광효율이 낮아져 가운데 영역이 어둡게 나타났다. 그 외 밝게 나타난 영역은 epitaxial lateral overgrowth(ELO) 원리와 연관시켜 논의할 수 있다. 결정성장 속도 차이로 인해 횡 방향 성장이 진행되어  $c$ -축 방향 성장영역 외 다른 영역은 결함 밀도가 낮은 결정이 성장되었고 발광효율 또한 높은 것으로 평가된다. Hexagonal island (Fig 6.2(b))가 병합된 박막에서 단위면적당 검은 반점의 수를 측정함으로써 핵생성 밀도가 약  $0.46/\mu\text{m}^2$  정도인 것으로 추정할 수 있다. 한편, 750과 800 °C 시료의 표면의 3D-grain 구조가 높은 밀도로 존재하는데 2차원 박막구조보다 발광효율이 더 높은 것으로 확인된다. 이러한 원인은 2차원 박막구조와 grain의 전위밀도 차이에 기인한 것으로, 3D-grain은 기판의 영향을 받지 않은 채 기판 위에서 자발적으로 성장하는 반면, 2차원 박막은 기판과의 격자 부정합에 의해 관통 전위를 포함한 다양한 종류의 결정 결함이 발생하기 때문에 발광효율의 차이가 나타난다. 위와 같은 이유로  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막은 sapphire 기판과의 큰 격자 부정합에 의해 다른 시료에 비해 특히 낮은 발광효율이 나타났다.



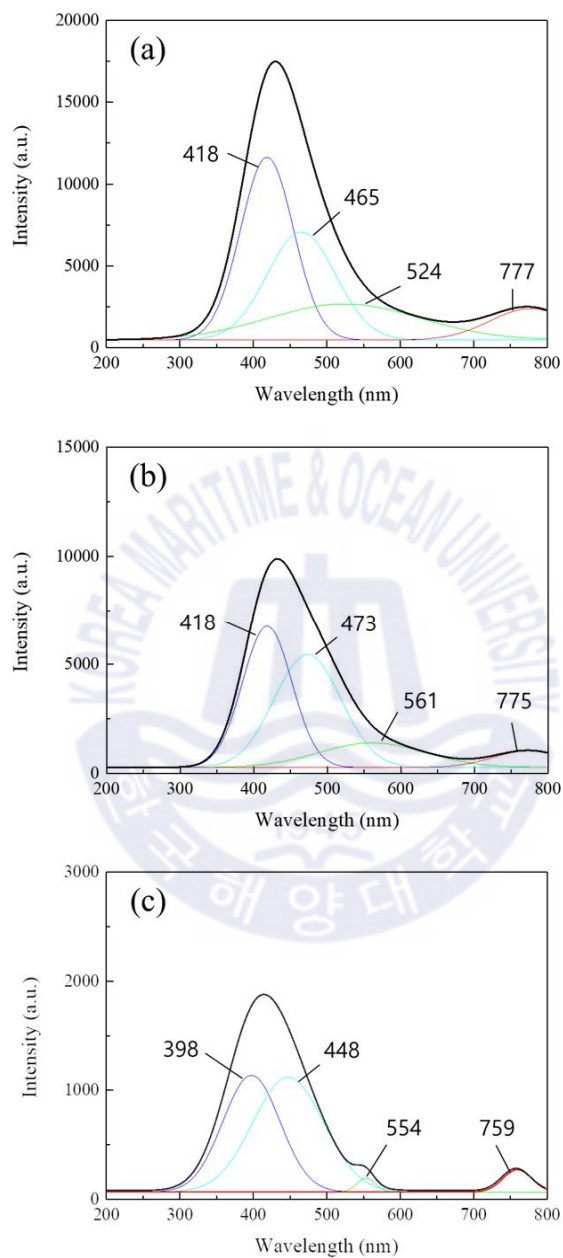


**Fig. 6.2** CL panchromatic and SEM (inset) images showing different regions of same sample grown on sapphire at (a), (b) 650 °C; CL panchromatic and SEM (inset) images of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films grown at (c) 750 °C and (d) 800 °C.

## 6.2.2 CL 스펙트럼 분석

CL panchromatic 이미지에서 확인한 각 시료의 2차원 박막 영역의 CL 스펙트럼을 Fig. 6.3에 나타내었다. 앞서 확인한 결과와 동일하게  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 CL intensity는 가장 높은 반면  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 CL intensity는 가장 낮은 결과가 확인되었다. Gaussian deconvolution을 통해 CL 스펙트럼을 분류하면 short blue, green 1, green 2, red 범위의 중심파장을 갖는 방출로 나뉘어진다.  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 CL 방출 원인은 아직까지 명확하게 알려지지 않았다. 비교적 관련 연구가 많이 진행된  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결과를 통해 원인을 추정해보면, CL intensity가 가장 강한 short blue 방출은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성장 중 일반적으로 발생하는 산소 공공에 의한 donor 밴드에서 가전자대 최상단(VBM)까지의 천이가 가장 유력한 원인이다 [52]. Green 방출은 donor 밴드에서 Ga 공공 준위까지의 천이가 원인으로 추정되고 red 방출은 donor 밴드에서 질소 가스로 인해 형성된 deep acceptor 준위까지의 천이에 의해 발생한 것으로 추정된다 [53, 54]. 산소 공공으로 인한 donor 밴드가 주요하게 작용하면서 전도대 최하단(CBM)에서 가전자대 최상단(VBM)에 해당하는 4.6과 4.9 eV의 방출은 발생하지 않았다.  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크의 중심파장은 418, 465, 524, 그리고 777 nm (2.96, 2.67, 2.37, 1.60 eV)에서 나타났다. 전구체를 TMG와 H<sub>2</sub>O로 사용하고 캐리어 가스를 수소로 사용한 연구결과에 따르면 red 방출 밴드는 발견되지 않았으며 green 방출밴드의 결과는 일치하였다. 이를 통해 red 방출밴드의 형성은 질소 가스로 인한 deep acceptor 준위가 원인으로 작용한다는 추측의 설득력을 높일 수 있다. 혼합상 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 피크의 중심파장은 418, 473, 561, 그리고 775 nm (2.96, 2.66, 2.37, 1.60 eV)에서 나타나는데,  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 중심파장과 거의 일치하는 결과를 보였다. 한편,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크의 중심파장은 398, 448, 554, 759 nm (3.12, 2.77, 2.24, 1.63 eV)에서 나타났다.  $\epsilon$ -상 시료에 비해서 피크의 중심파장이 짧은 것은 밴드갭의 차이를 원인으로 들 수 있다.





**Fig. 6.3** CL spectra of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films grown at (a) 650 °C, (b) 750 °C and (c) 800 °C.

## 6.3 광-전기적 특성

### 6.3.1 전류-전압 특성곡선

광학적 특성 분석을 마친 박막에 전극을 증착하여 제작한 MSM photodetector의 전류-전압 특성곡선을 Fig. 6.4에 나타내었다. 광원으로 266 nm 레이저와 백색 LED를 이용하여 광전류를 측정하였고, 광원을 차단하여 암전류 측정하였다. Ti / Au 전극을 사용한 모든 시료는 ohmic 접촉이 형성되어 선형적인 그래프가 나타났다. 20 V를 인가한 경우,  $\epsilon$ -,  $(\epsilon+\beta)$ -,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기반 detector에 측정된 광(UV)전류는 각각 386, 3.24, 1.71  $\mu$ A이고, 광(UV)전류/광(white)전류 비율은 각각 15708, 2104.8, 5489.9로 나타났다.  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기반의 detector의 광전류가 가장 높은 수치를 나타낸 것으로 보아  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 UV 응답도(responsivity)가 가장 높은 것으로 확인되었다. 또한, 가시광 영역에 비해 UV 영역의 응답도가 높아 solar-blind UV 검출 능력이 좋은 것을 알 수 있다. 이와 같은 수치 비교가 성능 확인을 위한 절대적인 수치가 될 수 없으나  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기반 detector와 상대적인 비교를 통해  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 광소자로서 높은 가능성을 지닌 것을 확인할 수 있다.

정량적인 photoedetector의 응답도는 식 (6.1)을 통해 계산하였다 [55].

$$R_\lambda = (I_\lambda - I_d) / P_\lambda S \quad (6.1)$$

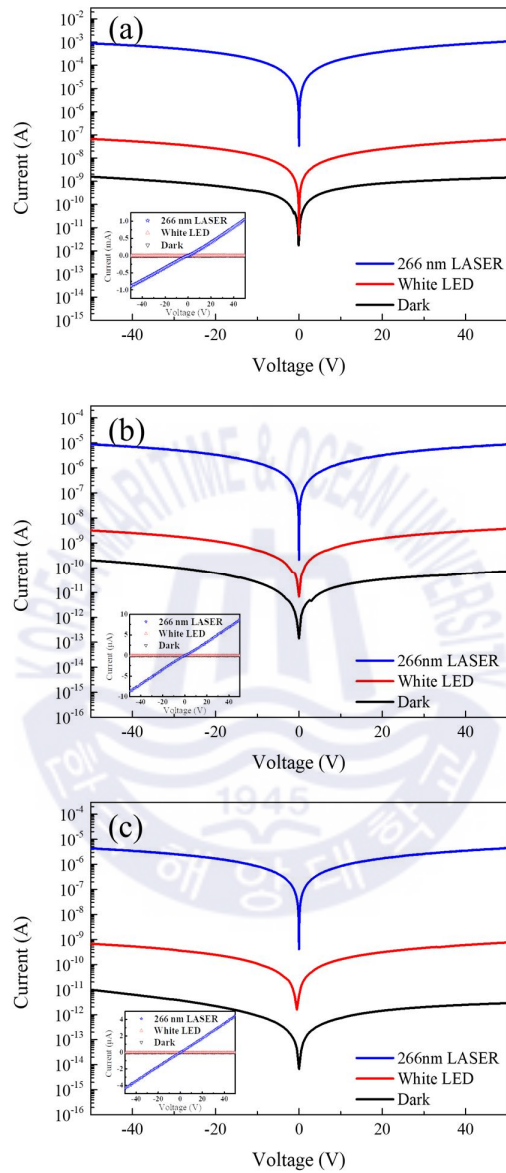
여기서  $I_\lambda$ 는 광전류,  $I_d$ 는 암전류,  $P_\lambda$ 는 광원의 세기, 그리고  $S$ 는 유효 수광 면적을 의미한다. UV laser의 세기는 1.8 mW로 측정되었고 20 V 인가 전압에서  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기반 detector의 응답도는 2.59 A/W로 확인되었다. 추가적으로 식 (6.2)를 통해 계산한 외부 양자효율(EQE)은 1207 %로 나타났다.

$$EQE = hcR_\lambda / e\lambda \quad (6.2)$$

이는 최근에 발표된 Sn 도핑한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막으로 제작한 photodetector의 결과( $R = 3.74 \text{ A/W}$ ,  $\text{EQE} = 1825 \%$ )와 비교해 보았을 때, 양호한 결과임을 알 수 있다 [56].

한편, 20 V 전압에서 암전류 값은 816, 33.6, 1.43 nA로  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기반 detector의 암전류가 가장 높게 나타났다. 높은 암전류는 island가 병합되는 과정에서 형성된 전위가 주요한 원인으로 작용한 것으로 추측된다. 그렇지만, 앞서 언급한 정도의 우수한 광전류 특성으로 미루어 볼때, 박막 성장 조건 최적화를 통해 전위밀도를 낮추게 된다면  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이용해 고성능 solar-blind UV photodetector 소자 제작이 가능할 것으로 예상된다.





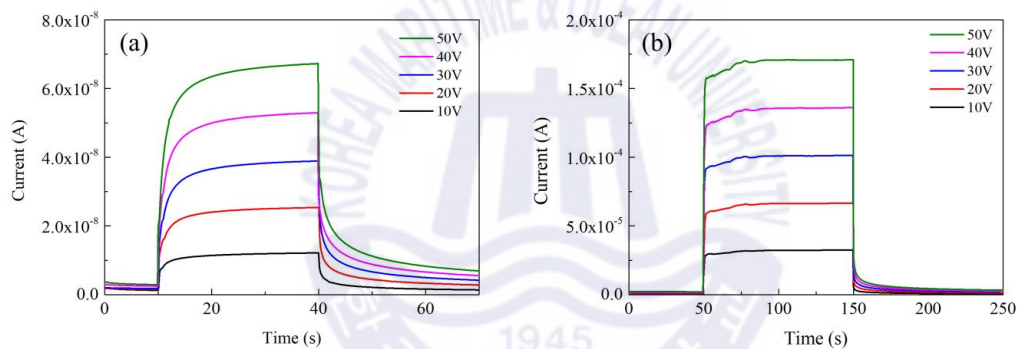
**Fig. 6.4** I-V characteristic curves of the photodetector grown at (a) 650 °C, (b) 750 °C, and (c) 800 °C under dark and illumination of white LED and 266 nm laser.

### 6.3.2 시간 의존성 광응답 곡선

시간 의존성 on/off 광응답 특성을 통해  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  기반 detector의 전기적 특성을 추가적으로 확인하였다. 광응답 특성은 앞서 사용한 두 광원을 이용하였고, 인가 전압을 10에서 50 V로 변화를 주어 응답 특성을 확인하였다. 고전압인 경우 광전류가 상승하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 인가된 외부 전압이 클수록 전자-정공 쌍이 잘 분리되어 캐리어 이동이 빨라지기 때문이다. 광원에 따라 광응답 시간이 명백히 차이나는 것을 볼 수 있는데, 광응답시간을 구체적으로 비교하기 위해 bi-exponential relaxation equation으로 피팅(fitting)하였다.

$$I = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (6.3)$$

위의 식에서 광전류의 감쇠 시간 상수를 빠른 응답 성분 (fast-response component,  $\tau_1$ )과 느린 응답 성분 (slow-response component,  $\tau_2$ )으로 구분할 수 있다. 50 V 전압을 인가한 조건에서 감쇠 시간 상수는 백색 LED 광원의 경우  $\tau_1 = 0.294$  s와  $\tau_2 = 6.85$  s로 구분되었고, 266 nm 레이저 광원의 경우  $\tau_1 = 9.93$   $\mu\text{s}$ 와  $\tau_2 = 8.44$  s로 구분되었다. 일반적으로 빠른 응답 성분은 on/off 전환으로 인한 캐리어 농도의 빠른 변화가 주요 원인이고, 느린 응답 성분은 산소 공공에 의해 발생하여 캐리어 재결합을 방해하는 캐리어 trapping/releasing이 원인인 것으로 알려져 있다 [57]. 266 nm 파장 (solar blind 영역)의 UV 광원을 사용한 경우, 백색 광원을 사용한 경우에 비해서 약  $3 \times 10^4$  배의 매우 짧은 응답 성분을 갖는 것으로 확인되었으며, 이러한 결과로부터  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막을 기반으로 solar blind 영역에서 고속 스위칭이 가능한 우수한 성능의 photodetector 제작이 가능함을 확인하였다.

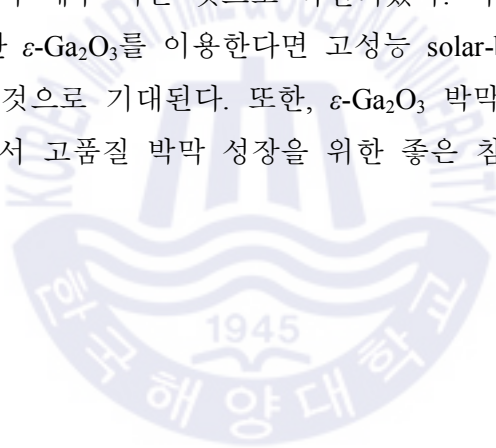


**Fig. 6.5** Time-dependent photoresponse of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based photodetector under (a) white LED and (b) 266 nm laser by on/off switching under varied applied bias.

## 제 7 장 결 론

본 연구에서는 상압 MOCVD를 이용하여  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막을 성장하는 연구를 진행하였다. 온도와 유량 변화를 통해  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막의 결정상 제어에 성공하였고 상 비율 변화에 대한 경향을 나타내었다. 다양한 조건에서 성장을 수행한 결과,  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막을 성장하기 위한 최적의 성장 온도는  $650^\circ\text{C}$ 로 확인되었고 성장 온도가 상승할수록  $\beta$ -상이 지배적으로 나타나게 되었다. 상대적으로 고온인  $800^\circ\text{C}$ 에서는 순수한  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막이 형성되었다. 온도뿐만 아니라  $\text{H}_2\text{O}$  bubbler 유량 또한 박막의 결정성의 변화를 유발하였다. 결정성을 띤 박막을 성장하기 위해서 최소 산소 유량이 필요했으며, 최소 유량을 만족하지 못한 경우에는 비정질  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막이 형성되었다. 또한  $\text{H}_2\text{O}$  bubbler 유량이 상승함에 따라  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  박막의  $\beta$ -상 분율이 상승하였다. 앞서 탐색한 최적의 조건에서 성장한  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막을 통해 구조적 특성과 결정 성장 매커니즘에 대해 논의하였다. SEM 이미지를 통해 확인한  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  결정은 hexagonal 형태를 띄었으나, XRD  $\phi$  스캔 결과를 통해  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 가 orthorhombic 구조임을 확인하였다. 이러한 결정구조를 이루는 원인에 대해 논의한 결과 orthorhombic 유닛셀의 자발적인  $120^\circ$  회전이 hexagonal 형태를 형성하고, 하부 기판의 대칭성이 모든 hexagonal island의 배향을 일정하게 정렬한다는 결론을 내렸다.  $\epsilon$ -상의 유사 hexagonal 대칭성으로 인해 sapphire 뿐만 아니라 GaN 기판에서도 높은 결정성을 가진  $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  박막이 형성

됨을 확인하였고, rocking curve 측정을 통해 각 박막의 전위밀도를 평가하였다. CL 측정을 통한 광학적 특성 분석으로 박막의 발광 효율과 방출 밴드의 형성을 확인하였으며, 각각의 방출 밴드 형성 원인을 제시하였다. 산소공공으로 인한 deep donor 밴드의 형성으로 band to band 천이가 발생하지 않은 채 short blue 방출이 주로 발생하였고, green과 red 방출도 발생하였다. 성장 온도 변화를 통해 성장시킨  $\epsilon$ -,  $(\epsilon+\beta)$ -,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막으로 MSM photodetector를 제작하여 광-전류 특성을 평가하였다. Ti / Au 전극으로 인해 모든 박막에 ohmic 접촉을 형성하여 선형적인 전류-전압 특성이 확인되었다.  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기반 detector가 상대적으로 높은 UV 광전류가 나타났으며 전류비 비교를 통해 solar-blind 특성도 준수함을 확인하였다. 그리고 시간 의존성 on/off 광응답 특성 비교를 통해 가시광보다 UV의 응답이 매우 빠른 것으로 확인되었다. 이와 같은 결과를 통해, 결함 밀도를 최소화한  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용한다면 고성능 solar-blind UV photodetector 소자 제작이 가능할 것으로 기대된다. 또한,  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 성장에 관한 데이터가 부족한 현 상황에서 고품질 박막 성장을 위한 좋은 참고가 될 것으로 예상된다.





## 참고문헌

- [1] Nomura, K., Ohta, H., Takagi, A., Kamiya, T., Hirano, M. and Hosono, H. (2004). Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. *Nature*, 432(7016), pp.488-492.
- [2] Colombo, D., Gilmer, D., Young Jr., V., Campbell, S. and Gladfelter, W. (1998). Anhydrous Metal Nitrates as Volatile Single Source Precursors for the CVD of Metal Oxide Films. *Chemical Vapor Deposition*, 04(06), pp.220-222.
- [3] Rydosz, A., Brudnik, A. and Staszek, K. (2019). Metal Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering Technology for Volatile Organic Compound Detection in the Microwave Frequency Range. *Materials*, 12(6), p.877.
- [4] Roy, R., Hill, V. and Osborn, E. (1952). Polymorphism of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and the System  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 74(3), pp.719-722.
- [5] Stepanov, S. I., Nikolaev, V. I., Bougrov, V. E. and Romanov, A. E. (2016) GALLIUM OXIDE: PROPERTIES AND APPLICATIONS A REVIEW. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 44, 63
- [6] von Wenckstern, H. (2017). Group-III Sesquioxides: Growth, Physical Properties and Devices. *Advanced Electronic Materials*, 3(9), p.1600350.
- [7] Yoshioka, S., Hayashi, H., Kuwabara, A., Oba, F., Matsunaga, K., and Tanaka, I. (2007). Structures and energetics of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  polymorphs. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(34), p. 346211.
- [8] He, H., Orlando, R., Blanco, M., Pandey, R., Amzallag, E., Baraille, I. and R  rat, M. (2006). First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in its monoclinic and hexagonal phases. *Physical Review B*,

74(19).

- [9] He, H., Blanco, M. and Pandey, R. (2006). Electronic and thermodynamic properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 88(26), p.261904.
- [10] Kroll, P., Dronskowski, R. and Martin, M. (2005). Formation of spinel-type gallium oxynitrides: a density-functional study of binary and ternary phases in the system Ga–O–N. *Journal of Materials Chemistry*, 15(32), p.3296.
- [11] Playford, H., Hannon, A., Barney, E., and Walton, R. (2013). Structures of uncharacterised polymorphs of gallium oxide from total neutron diffraction. *Chemistry - A European Journal*, 19(8), pp. 2803–2813.
- [12] Saurat, M. (1971). Elaboration par la methode de zone flottante de monocristaux d'oxydes refractaires. *Rev. Int. Hautes Temper. et Refract.*, 8, pp. 291-304.
- [13] Kohn, J., Katz, G. and Broder, J. (1956) *Am. Mineral.* 42, pp. 398
- [14] Geller, S. (1960). Crystal structure of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 33(3), pp. 676–684.
- [15] Jianjun, L., Jinliang, Y., Liang, S. and Ting, L. (2010). Electrical and optical properties of deep ultraviolet transparent conductive Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO films by magnetron sputtering. *Journal of Semiconductors*, 31(10), p.103001.
- [16] Peterson, P., Aujla, A., Grant, K., Brundle, A., Thompson, M., Vande Hey, J. and Leigh, R. (2017). Practical Use of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for Measuring Nitrogen Dioxide and Ozone in Urban Environments. *Sensors*, 17(7), p.1653.
- [17] Kokubun, Y., Miura, K., Endo, F. and Nakagomi, S. (2007). Sol-gel prepared

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for ultraviolet photodetectors. *Applied Physics Letters*, 90(3), p.031912.

[18] Sasaki, K., Wakimoto, D., Thieu, Q., Koishikawa, Y., Kuramata, A., Higashiwaki, M. and Yamakoshi, S. (2017). First Demonstration of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Trench MOS-Type Schottky Barrier Diodes. *IEEE Electron Device Letters*, 38(6), pp.783-785.

[19] Higashiwaki, M., Sasaki, K., Murakami, H., Kumagai, Y., Koukitu, A., Kuramata, A., Masui, T., and Yamakoshi, S. (2016). Recent progress in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> power devices. *Semiconductor Science and Technology*, 31(3), p. 034001.

[20] Ueda, N., Hosono, H., Waseda, R. and Kawazoe, H. (1997). Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals. *Applied Physics Letters*, 70(26), pp.3561-3563.

[21] Rafique, S., Han, L., Tadjer, M., Freitas, J., Mahadik, N. and Zhao, H. (2016). Homoepitaxial growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by low pressure chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 108(18), p.182105.

[22] Gogova, D., Schmidbauer, M., and Kwasniewski, A. (2015). Homo- and heteroepitaxial growth of Sn-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers by MOVPE. *CrystEngComm*, 17(35), pp. 6744–6752.

[23] Pavesi, M., Fabbri, F., Boschi, F., Piacentini, G., Baraldi, A., Bosi, M., Gombia, E., Parisini, A. and Fornari, R. (2018).  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epilayers as a material for solar-blind UV photodetectors. *Materials Chemistry and Physics*, 205, pp.502-507.

[24] Boschi, F., Bosi, M., Berzina, T., Buffagni, E., Ferrari, C., and Fornari, R. (2016). Hetero-epitaxy of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers by MOCVD and ALD. *Journal of Crystal Growth*, 443, pp. 25–30.

- [25] Oshima, Y., Villora, E., Matsushita, Y., Yamamoto, S., and Shimamura, K. (2015). Epitaxial growth of phase-pure  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by halide vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 118(8), p. 085301.
- [26] Xia, X., Chen, Y., Feng, Q., Liang, H., Tao, P., Xu, M., and Du, G. (2016). Hexagonal phase-pure wide band gap  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown on 6H-SiC substrates by metal organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 108(20), p. 202103.
- [27] Mezzadri, F., Calestani, G., Boschi, F., Delmonte, D., Bosi, M., and Fornari, R. (2016). Crystal structure and ferroelectric properties of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown on (0001)-sapphire. *Inorganic Chemistry*, 55(22), pp. 12079–12084.
- [28] Cho, S. and Mishra, R. (2018). Epitaxial engineering of polar  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for tunable two-dimensional electron gas at the heterointerface. *Applied Physics Letters*, 112(16), p.162101.
- [29] Qian, Y., Guo, D., Chu, X., Shi, H., Zhu, W., Wang, K., Huang, X., Wang, H., Wang, S., Li, P., Zhang, X. and Tang, W. (2017). Mg-doped p-type  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film for solar-blind ultraviolet photodetector. *Materials Letters*, 209, pp.558-561.
- [30] Pearton, S., Yang, J., Cary, P., Ren, F., Kim, J., Tadjer, M. and Mastro, M. (2018). A review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews*, 5(1), p.011301.
- [31] Åhman, J., Svensson, G. and Albertsson, J. (1996). A Reinvestigation of  $\beta$ -Gallium Oxide. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 52(6), pp.1336-1338.
- [32] Marezio, M. and Remeika, J. (1967). Bond Lengths in the  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Structure and the High-Pressure Phase of Ga<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *The Journal of Chemical Physics*,

46(5), pp.1862-1865.

- [33] Remeika, J. and Marezio, M. (1966). GROWTH OF  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SINGLE CRYSTALS AT 44 KBARS. *Applied Physics Letters*, 8(4), pp.87-88.
- [34] Andrews, D. (1929). The Collected Works of J. Willard Gibbs. Two volumes. *Journal of Chemical Education*, 6(3), p.591.
- [35] Fizecheskaya Enciklopedia V. 5 (Encyclopedia of Physics v.5 ed. by A.M. Prokhorov, Moscow, Bol'shaya Rossiiskaya Enciklopediya, 1998)
- [36] Brazhkin, V. (2006). Metastable phases and 'metastable' phase diagrams. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(42), pp.9643-9650.
- [37] Slomski, M., Blumenschein, N., Paskov, P., Muth, J. and Paskova, T. (2017). Anisotropic thermal conductivity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at elevated temperatures: Effect of Sn and Fe dopants. *Journal of Applied Physics*, 121(23), p.235104.
- [38] Mulazzi, M., Reichmann, F., Becker, A., Klesse, W., Alippi, P., Fiorentini, V., Parisini, A., Bosi, M. and Fornari, R. (2019). The electronic structure of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *APL Materials*, 7(2), p.022522.
- [39] Stringfellow, G. B., 1989. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. Elsevier Science: Burlington.
- [40] Schubert, E., Ahmad, H., Broers, A. and Pepper, M. (2010). *Doping in III-V Semiconductors*. Cambridge, GBR: Cambridge University Press.
- [41] Holstein, W., Fitzjohn, J., Fahy, E., Gilmour, P. and Schmelzer, E. (1989). Mathematical modeling of cold-wall channel CVD reactors. *Journal of Crystal Growth*, 94(1), pp.131-144.

- [42] Korhonen, E., Tuomisto, F., Gogova, D., Wagner, G., Baldini, M., Galazka, Z., Schewski, R., and Albrecht, M. (2015). Electrical compensation by Ga vacancies in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, 106(24), p. 242103.
- [43] Chen, Y., Xia, X., Liang, H., Abbas, Q., Liu, Y., and Du, G. (2018). Growth pressure controlled nucleation epitaxy of pure phase  $\epsilon$ - and  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  films on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  via metal-organic chemical vapor deposition. *Crystal Growth & Design*, 18(2), pp. 1147–1154.
- [44] Zhuo, Y., Chen, Z., Tu, W., Ma, X., Pei, Y., and Wang, G. (2017).  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  versus  $\epsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : control of the crystal phase composition of gallium oxide thin film prepared by metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 420, pp. 802–807.
- [45] Oshima, Y., Villora, E., and Shimamura, K. (2015). Halide vapor phase epitaxy of twin-free  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  on sapphire (0001) substrates. *Applied Physics Express*, 8(5), p. 055501.
- [46] Moram, M. and Vickers, M. (2009). X-ray diffraction of III-nitrides. *Reports on Progress in Physics*, 72(3), p. 036502.
- [47] Adhikari, S., Patra, S., Lunia, A., Kumar, S., Parjapat, P., Kushwaha, B., Kumar, P., Singh, S., Chauhan, A., Singh, K., Pal, S., and Dhanavantri, C. (2014). Growth and fabrication of GaN/InGaN violet light emitting diode on patterned sapphire substrate. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 2(12), pp. 1113–1117.
- [48] Zheng, X., Chen, H., Yan, Z., Han, Y., Yu, H., Li, D., Huang, Q. and Zhou, J. (2003). Determination of twist angle of in-plane mosaic spread of GaN films by high-resolution X-ray diffraction. *Journal of Crystal Growth*, 255(1-2), pp.63-67.

- [49] Kracht, M., Karg, A., Schörmann, J., Weinhold, M., Zink, D., Michel, F., Rohnke, M., Schowalter, M., Gerken, B., Rosenauer, A., Klar, P., Janek, J. and Eickhoff, M. (2017). Tin-Assisted Synthesis of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Molecular Beam Epitaxy. *Physical Review Applied*, 8(5).
- [50] Nishinaka, H., Komai, H., Tahara, D., Arata, Y. and Yoshimoto, M. (2018). Microstructures and rotational domains in orthorhombic  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(11), p.115601.
- [51] Cora, I., Mezzadri, F., Boschi, F., Bosi, M., Čaplovičová, M., Calestani, G., Dódoný, I., Pécz, B. and Fornari, R. (2017). The real structure of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its relation to  $\kappa$ -phase. *CrystEngComm*, 19(11), pp.1509-1516.
- [52] Ho, C., Tseng, C. and Tien, L. (2010). Thermoreflectance characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin-film nanostrips. *Optics Express*, 18(16), p.16360.
- [53] Pozina, G., Forsberg, M., Kaliteevski, M. and Hemmingsson, C. (2017). Emission properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-flakes: effect of excitation density. *Scientific Reports*, 7(1).
- [54] Song, Y., Zhang, H., Lin, C., Zhu, Y., Li, G., Yang, F. and Yu, D. (2004). Luminescence emission originating from nitrogen doping of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. *Physical Review B*, 69(7).
- [55] Zhao, B., Wang, F., Chen, H., Zheng, L., Su, L., Zhao, D. and Fang, X. (2017). An Ultrahigh Responsivity (9.7 mA W<sup>-1</sup>) Self-Powered Solar-Blind Photodetector Based on Individual ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heterostructures. *Advanced Functional Materials*, 27(17), p.1700264.
- [56] Cai, Y., Zhang, K., Feng, Q., Zuo, Y., Hu, Z., Feng, Z., Zhou, H., Lu, X., Zhang, C., Tang, W., Zhang, J. and Hao, Y. (2018). Tin-assisted growth of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and the fabrication of photodetectors on sapphire substrate by PLD.



*Optical Materials Express*, 8(11), p.3506

- [57] Guo, D., Wu, Z., An, Y., Guo, X., Chu, X., Sun, C., Li, L., Li, P. and Tang, W. (2014). Oxygen vacancy tuned Ohmic-Schottky conversion for enhanced performance in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar-blind ultraviolet photodetectors. *Applied Physics Letters*, 105(2), p.023507.

